

00382
6
297

CONTRIBUCIONES TEORICAS AL ESTUDIO
DE LOS FENOMENOS DE TRANSPORTE EN MEDIOS POROSOS

Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias (Física)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Jesús Antonio del Río Portilla

Director Dr. Mariano López de Haro.

abril 1991.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Resumen	I
Abstract	II
INTRODUCCION	1
Capítulo I. FORMALISMOS TEÓRICOS PARA EL ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEDIOS POROSOS.	6
Sección 1. El Medio Poroso.	6
Sección 2. Termodinámica Irreversible Extendida	8
Sección 3. Técnica del Promedio Volumétrico	11
Sección 4. Problema de Cerradura	18
Capítulo II. TRANSPORTE DE AGUA EN SUELOS	21
Sección 1. Ley de Darcy y Ecuación de Richards	21
Sección 2. Ecuación de evolución Exacta para J_w	23
Sección 3. Ecuación Generalizada de Richards	25
Capítulo III. TRANSPORTE DE UN FLUIDO EN UNA MATRIZ SÓLIDA	27
Sección 1. Ley de Darcy-Brinkman y la Corrección de Forcheimer	28
Sección 2. La Mezcla Binaria y la TIE	29
Sección 3. Conductor de Calor Poroso Rígido	32
Sección 4. Compatibilidad entre las Correcciones de Brinkman y Forcheimer y la TIE	33
Capítulo IV. LA TÉCNICA DEL PROMEDIO VOLUMÉTRICO Y ECUACIONES HIPERBÓLICAS	38
Sección 1. Función Dieléctrica Efectiva	38
Sección 2. Ecuación de Onda efectiva para un Medio Compuesto	40
Sección 3. Velocidad de Propagación para Ondas electromagnéticas en un Material Estratificado	47
CONCLUSIONES	51
APÉNDICE	55
REFERENCIAS	57

RESUMEN

En este trabajo se formula un principio variacional restringido que describe los estados de no equilibrio, dentro del marco de la termodinámica irreversible extendida¹. Con él se analiza el problema de transporte de masa, momentum y energía en un medio poroso. Se deducen ecuaciones de evolución temporal exactas para las variables no conservadas relevante al problema. Para el flujo de agua en suelos se logra obtener una ecuación del tipo telégrafo para el potencial de agua, que generaliza la ecuación de Richards. Adicionalmente, se da un sustento termodinámico a las correcciones de Brinkman y Forcheimer para la ley de Darcy. Por otro lado, se adecúa la técnica del promedio volumétrico² para abordar problemas donde la descripción del transporte está dada por una ecuación en derivadas parciales del tipo hiperbólico. Esto permite obtener una ecuación de medio efectivo para el transporte de ondas electromagnéticas en un medio compuesto. El resultado es validado al recuperarse los límites exactos conocidos para la función dieléctrica en la aproximación de onda larga.

¹García-Colín, L.S. Rev. Mex. Fis. 34 (1988), 344.

Vázquez, F. y del Río, J.A. Rev. Mex. Fis. 36 (1990), 71.

López de Maro, M. del Río, J.A., Vázquez, F. y Cuevas, S. Rev. Mex. Fis. (en prensa 1991).

²Whitaker, S. Transport in Porous Media 1 (1986), 3.

Abstract

In this work a restricted variational principle is formulated, to describe the non-equilibrium states of a system, within extended irreversible thermodynamics³. The mass, momentum and energy transport through porous media are analyzed with the aid of this variational principle. Exact time evolution equation for the non-conserved variables of the system are derived. In particular, for the flow of water through soils, a generalized Richards equation is derived leading to an equation of the telegraph type for the water potential. Further, the compatibility between both the Brinkman and Forcheimer corrections to Darcy's law and extended irreversible thermodynamics is established. On the other hand, the spatial averaging procedure⁴ is adequate to describe the transport problems governed by a hyperbolic partial differential equation. This allows the derivation of an effective medium equation for the transport of electromagnetic waves in composites. The results are validated by recovering the well known exact limits for the dielectric function in the long wavelength approximation.

³García-Colín, L.S. Rev. Mex. Fís. 34 (1988), 344.
Vázquez, F. y del Río, J.A. Rev. Mex. Fís. 36 (1990), 71.
López de Maro, M. del Río, J.A., Vázquez, F. y Cuevas, S. Rev. Mex. Fís. (en prensa 1991).

⁴Whitaker, S. Transport in Porous Media 1 (1986), 3.

INTRODUCCION

Los fenómenos de transporte de fluidos en medios porosos son de una gran relevancia en problemas de ingeniería, de agricultura, de medicina y de geofísica. Entre las aplicaciones donde estos fenómenos son importantes podemos mencionar procesos de purificación, extracción de recursos naturales, fisiológicos, farmacológicos, de conservación de alimentos, contaminantes, etc. Esta lista basta para entender el por qué se han realizado una gran cantidad de trabajos para tratar de caracterizarlos. Sin embargo, dada la complejidad de la estructura geométrica de los medios porosos y la gran diversidad de sistemas que pueden ser considerados como tales, no existe todavía una teoría física que pueda ser aplicada con mucho éxito a toda esta problemática. De hecho solamente se cuenta con leyes y relaciones mayoritariamente empíricas para describir a estos fenómenos y en particular al transporte de masa, momentum y energía. Un aspecto sorprendente de todos estos resultados es que la inercia del sistema no ha sido considerada en la descripción del transporte en un medio poroso (MP), ya que en particular en el flujo de un fluido a través de sistemas porosos se puede observar un fenómeno de inercia para responder a perturbaciones externas (van Bavel, 1969). A manera de ejemplo se puede mencionar que al cerrar la llave de un filtro doméstico de agua continúa saliendo agua por un tiempo corto con un gasto similar al inicial, lo que podemos explicar en términos de la inercia del sistema. Otro ejemplo lo constituye la propagación del calor en depósitos de desechos nucleares donde es necesario conocer la velocidad de propagación de la onda térmica (Estrada-Gasca y Cobble, 1988) y el calcularla a partir de la ecuación de difusión de calor lleva a inconsistencias (Luikov et al. 1977), debido a que en dicha ecuación se ha ignorado la inercia del sistema.

Las relaciones a las que hemos hecho alusión en general han sido justificadas solo heurísticamente y por lo tanto no tienen un fundamento formal. Debe destacarse que quizás el criterio básico para sustentar teóricamente algunas de estas relaciones empíricas ha sido el de establecer su compatibilidad con la termodinámica de procesos irreversibles y, en algunos casos, con la mecánica estadística de no equilibrio. Sin embargo, es evidente que algunas de las relaciones más usadas para describir los procesos de no equilibrio en un MP no tienen cabida dentro de la termodinámica irreversible lineal, TIL (de Groot y Mazur, 1984) por incluir

términos no lineales e inhomogeneidades espaciales de orden superior a uno. En particular, para el transporte de un fluido en un MP existe una ley inicialmente empírica que relaciona el gasto del fluido con el gradiente de presión entre los extremos del sistema, la ley de Darcy. Esta ley ha sido justificada desde el punto de vista de varias teorías macroscópicas (Mokadam, 1961; Taylor y Cary, 1964) y microscópicas (Sheideger, 1954; Sposito, 1978a, b) para sistemas con gradientes y flujos pequeños; pero fuera de su rango de validez, comúnmente se le hacen dos correcciones (Sheideger, 1970; Dullien, 1974): la de Brinkman y la de Forcheimer que ciertamente no son compatibles con la TIL.

Así pues, uno de los objetivos de este trabajo se centra en investigar si la termodinámica irreversible extendida TIE (García-Colín, 1988, López de Haro, et al. 1991) puede servir como marco teórico para englobar los fenómenos de transporte en un MP en la misma medida que la TIL es la contrapartida termodinámica a las ecuaciones de Navier-Stokes para el caso de un fluido. Cabe mencionar que la formulación de problemas de transporte con la TIE incorpora automáticamente la inercia del medio y por otra parte permite examinar la compatibilidad de la amplia gama de relaciones empíricas con este marco teórico. La formulación elegida posibilita además el considerar diferentes modelos para el MP y evaluar la influencia de estos en los resultados obtenidos. Por otra parte, otro objetivo del trabajo es el de evaluar la posibilidad de adecuar la técnica del promedio volumétrico, TPV (Whitaker, 1986), que ha sido muy exitosa en la incorporación de la microestructura del medio dentro del marco de la TIL, para su eventual utilización en el ámbito de la TIE. En este punto se enfrentará una dificultad, ya que usualmente la TPV se aplica a las ecuaciones de balance para las variables conservadas de cada componente con ecuaciones constitutivas para los flujos que aparecen en ellas. Las ecuaciones efectivas resultantes para las variables conservadas son ecuaciones diferenciales parciales de tipo parabólico con coeficientes de transporte efectivos que incorporan las propiedades de los componentes y la topología de la microestructura. En el caso de la TIE, en lugar de las ecuaciones constitutivas se tienen ecuaciones de evolución temporal para los flujos, lo que en el caso más simple, en el que es posible desacoplar estas ecuaciones y las de balance, conduce a ecuaciones diferenciales parciales hiperbólicas para las variables conservadas. La dificultad radica en que la TPV no ha sido aplicada hasta ahora a este tipo de ecuaciones y por lo tanto, para poderla adecuar al marco de la TIE, debe ser previamente

validada para ellas.

Para alcanzar estos objetivos, dentro del marco de la TIE se reformulará el problema de Richards (1931) para transporte de agua en suelos, y se considerará un modelo de mezcla binaria para estudiar el transporte de masa, momentum y energía. La TIE por su carácter fenomenológico no puede proveer información cuantitativa sobre la velocidad de propagación de las perturbaciones en el medio y no existen los experimentos adecuados para determinarla hasta el momento. Esta información, que como se evidenciará posteriormente, es necesaria para desarrollar cabalmente y validar la TPV en el caso de ecuaciones hiperbólicas, no la tenemos disponible. Así pues, se aplicará esta técnica a un problema electrodinámico (propagación de ondas electromagnéticas en un medio compuesto por placas dieléctricas paralelas) cuya solución es bien conocida.

En cuanto a la estructura del trabajo, en el capítulo I primeramente presentamos las definiciones relativas a medios porosos que serán de utilidad en los capítulos posteriores. En seguida se expondrá una formulación variacional de la TIE que generaliza trabajo previo (Vázquez y del Río, 1990a), para poder incluir inhomogeneidades espaciales de las variables no conservadas. La ventaja de formular la TIE desde una perspectiva variacional es que ésta permite encontrar ecuaciones exactas para la evolución temporal de las variables no conservadas. Para finalizar el capítulo se formulará de manera conveniente el teorema del promedio volumétrico y se presentará la metodología de cerradura (Crapiste et al., 1986), que en conjunto constituyen la TPV (Whitaker, 1986).

En el segundo capítulo, se analiza el transporte de un fluido en el suelo, utilizando la formulación variacional de la TIE, cuando la interacción fluido-suelo no queda explícita en el modelo del MP, que en cierto sentido es considerado como una caja negra local. Así, al desprestigiar los efectos térmicos y viscosos, se obtiene una ecuación de evolución temporal para el flujo de agua que generaliza los resultados previos (del Río y López de Haro, 1991a) al incluir un término que tiene la forma de la corrección de Forcheimer.

En el tercer capítulo se reexamina el problema de transporte de masa, momentum y energía suponiendo un modelo sencillo (mezcla binaria) para el sistema (del Río y López de Haro, 1990b, 1991b), pero utilizando el principio variacional. Nuevamente se obtienen generalizaciones de los resultados que previamente habíamos encontrado al deducir la estructura formal de las ecuaciones de evolución temporal para los flujos de masa,

calor y momentum en el sistema. Como aplicación de las ecuaciones que gobiernan el transporte en el MP, se analizan tres casos particulares: 1) el conductor de calor poroso rígido, donde mostramos una ventaja del método variacional en la TIE con respecto a la metodología tradicional (del Río y López de Haro, 1991b) al proponer directamente la forma para las ecuaciones de estado generalizadas. De esta manera, llegamos a la ecuación del telégrafo para la temperatura efectiva y encontramos una velocidad finita para la propagación de las perturbaciones térmicas; 2) en el caso de transporte de fluido no isotérmico incluyendo efectos viscosos, se obtiene rigurosamente la corrección de Brinkman a la ley de Darcy, en un desarrollo hasta segundo orden de las ecuaciones formales emanadas del principio variacional junto con una ecuación para el flujo de calor que generaliza a la ley de Fourier para el MP; y 3) se obtienen las correcciones de Brinkman y Forcheimer a la ley de Darcy al desarrollar las ecuaciones hasta tercer orden para un problema isotérmico de transporte de fluido. En este capítulo, en el que los resultados son una prueba de que la TIE es el marco termodinámico adecuado para describir los fenómenos de transporte en medios porosos, se da además una interpretación física de éstas y otras correcciones también compatibles con la TIE, con lo cual se tiene un criterio termodinámico para su inclusión en el análisis de distintos problemas. Además, con este modelo sencillo en el que la microestructura no juega un papel relevante, se obtiene una expresión para los coeficientes de transporte en términos de la porosidad y de las propiedades de los sistemas componentes.

En el cuarto capítulo, adecuamos la técnica del promedio volumétrico para abordar problemas de transporte en donde las ecuaciones que lo gobiernan son hiperbólicas. Para ello tratamos el caso del transporte de ondas electromagnéticas en un material compuesto constituido por dos dieléctricos. Se obtienen así una ecuación de medio efectivo para el potencial eléctrico promedio y la forma general del coeficiente de transporte asociado, i.e. la velocidad de propagación efectiva, en términos de una geometría arbitraria de la microestructura y de las propiedades de los componentes. En esta parte del trabajo nos vemos obligados a mantener por primera vez la parte temporal de las ecuaciones que gobiernan las contribuciones de la microestructura para un problema con fronteras fijas entre los componentes, haciendo así patente que la adecuación no es una simple extensión. Usamos los resultados obtenidos para estudiar el sistema más sencillo, un material compuesto por placas paralelas de materiales

dieléctricos puros, recuperando los resultados normalmente aceptados para la aproximación de onda larga. Con ello hemos demostrado la potencialidad de la TPV para su eventual aplicación en problemas de transporte en MP donde la ecuación gobernante es hiperbólica.

Finalmente, establecemos las conclusiones generales del trabajo y apuntamos algunas perspectivas para trabajo futuro.

Capítulo I

FORMALISMOS TEORICOS PARA EL ESTUDIO DE LOS FENOMENOS

DE TRANSPORTE EN MEDIOS POROSOS

En este capítulo primero definimos y establecemos algunos parámetros físicos y geométricos que se usan para describir el medio poroso (MP) y posteriormente establecemos en términos abstractos las dos herramientas teóricas a utilizar en el estudio de los fenómenos de transporte en medios porosos.

Sección 1. El Medio Poroso.

De manera intuitiva la definición de MP pudiera ser la de un cuerpo sólido con poros donde se puede alojar un fluido; siendo así tendríamos que definir la noción de poro. Nuevamente de forma intuitiva el poro es un espacio hueco distribuido mas o menos en forma frecuente a través de un material sólido, pudiendo haber espacios extremadamente pequeños, intersticios moleculares, y otros muy grandes, tales como cavernas. Generalmente la idea de poro se toma como la de los espacios intermedios entre los dos extremos señalados, de tal forma que los espacios sean grandes desde el punto de vista microscópico, pero pequeños para las escalas del sistema (Scheidegger, 1974).

Esta definición puede ser ampliada si consideramos como un MP a un sistema donde coexistan dos materiales o fases y al tomar un elemento de volumen de escala mesoscópica encontremos las dos componentes en una distribución azarosa. Debe quedar claro que en esta definición se engloban desde los suelos hasta los materiales selectivos de radiación solar, desde las membranas hasta los superconductores cerámicos, y las suspensiones también pueden ser incluidas en esta definición; al globalizar así esperamos aplicar las mismas técnicas al estudio del transporte en todos los sistemas que cumplan con esta definición.

En el segundo y tercer capítulo se abordan los medios porosos que puedan ser atravesados por un fluido; de esta forma se requiere que existan espacios huecos en el material que estén interconectados, por lo cual necesitamos poder definir el poro efectivo como los espacios

interconectados del medio poroso. Es obvio que para el estudio de flujo de materia solo se consideran los poros efectivos ya que los espacios aislados no tienen un papel relevante en el transporte de masa.

El medio poroso puede ser caracterizado por varias propiedades geométricas, como son la porosidad e definida como la fracción de espacio vacío con respecto al volumen total. De igual forma se puede definir la porosidad efectiva, usando ahora el espacio vacío interconectado. En la física de suelos se usa la fracción hueca

$$f = \frac{e}{(1-e)}, \quad (1.1)$$

que es la relación entre el espacio vacío y el espacio lleno. De forma análoga se puede definir un fracción hueca efectiva cambiando la porosidad por la porosidad efectiva. Existen sistemas donde la porosidad y la porosidad efectiva coinciden.

Otro parámetro que puede caracterizar al MP es la tortuosidad τ , que originalmente se introdujo como una propiedad cinemática que refleja el cociente entre la trayectoria promedio de una partícula de fluido y la longitud del MP (Dullien, 1979). Este parámetro se utiliza fundamentalmente al modelar al MP como un manojó de capilares de distintos diámetros uniformemente distribuidos en el sólido, pero de igual longitud efectiva, es decir los capilares pueden estar entrelazados o ser paralelos unos a otros. En particular con este modelo y distintas suposiciones para el flujo o el arreglo geométrico se puede obtener la permeabilidad K en función de algunos otros parámetros, ver por ejemplo Bourbie et al. (1987).

La primera forma de visualizar la estructura de un MP fue la de tubos entrelazados, pero con el objeto de representar la topología del MP, éste puede ser caracterizado por la ecuación analítica de la superficie o del volumen que limita u ocupa el espacio hueco, respectivamente, condición prácticamente imposible de conseguir en forma real. No obstante estas dificultades, se hace el intento por medio de la herramienta de la mecánica estadística, al considerar un conjunto representativo de sistemas de MP que sean macroscópicamente equivalentes (Barrera et al., 1988; Given y Stell, 1990), definiéndose así propiedades estadísticas del medio. Otros investigadores utilizan con este fin el teorema del promedio volumétrico en lugar de un conjunto representativo (Whitaker, 1986) dando así una conceptualización geométrica a las variables promedio.

Ya desde hace más de treinta años (Scheidegger, 1954) se define una función

$f(x)$ para los puntos del MP como 1 en los espacios huecos y 0 en el espacio lleno de tal forma que el valor medio de f está dado por

$$\bar{f} = \frac{\int f(x) dv}{\int dv} = e, \quad (1.2)$$

que es precisamente la porosidad. Se puede considerar esta función como una función aleatoria de valores 1 y 0 y de esta forma tenemos un MP azaroso. También se podría definir la función con la asignación de valores intercambiados. Esta primera descripción, bien puede considerarse el modelo que origina el uso de esferas fijas azarosamente distribuidas. Para este último modelo es más fácil calcular la fracción hueca como el número de esferas por el volumen de cada una de ellas, dividido por el volumen del sistema. Este término está relacionado con la porosidad por $1-e$, nótese que se habla de fracción sin fluido y llena de sólido. Un modelo muy sencillo que se utilizará en la descripción del flujo de un fluido a través de una matriz sólida porosa es el de la mezcla binaria (del Río y López de Haro, 1990b), donde se considera un fluido con dos componentes y una de ellas en reposo: el sólido. Este modelo simple de MP puede ser encontrado de forma implícita a lo largo de la literatura desde Taylor y Cary (1964) hasta del Río y López de Haro (1990b), en este último se hace explícito.

Esta descripción del MP es suficiente para desarrollar las ideas de transporte que queremos ilustrar, por esta razón dejaremos la modelación de un MP para pasar a describir brevemente el formalismo de la termodinámica irreversible extendida y posteriormente a establecer el teorema del promedio volumétrico, formalismos teóricos que son la base para este trabajo.

Sección 2. Termodinámica Irreversible Extendida.

En esta sección expondremos brevemente la versión mexicana de la TIE (López de Haro, et al. (1991) que será utilizada para enmarcar desde un punto de vista termodinámico algunos fenómenos de transporte en medios porosos. Expondremos la TIE en su versión más sintética, utilizando para ello el principio variacional restringido recientemente formulado por Vázquez y del Río, (1990a). Sin embargo, se introducirá una funcional diferente y por lo tanto se modificará la física asociada al principio variacional mismo. Esto se debe a que el principio variacional de Vázquez y del Río presenta la limitación de no poder incluir las inhomogeneidades espaciales de los

flujos en las ecuaciones de evolución temporal para las variables no conservadas. Podemos evitar ésto con un ligero cambio en la funcional.

El postulado fundamental que se requiere en la TIE (García-Colín, 1988; Jou et al. 1988) es:

Existe un potencial termodinámico generalizado η que describe los estados de no equilibrio y que es función de las variables termodinámicas de la TIL (variables conservadas, C) y de las variables no conservadas o rápidas, R .

La unión de C y R forma el espacio termodinámico extendido.

Se ha encontrado (Vázquez y del Río, 1990a) que bajo las variaciones de la parte no conservada del espacio termodinámico extendido de una funcional del tipo

$$\int \left(\rho \frac{d\eta}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J} - \sigma \right) dV \quad (1.3)$$

donde \mathbf{J} y σ son el flujo y producción de la entropía generalizada respectivamente y al usar como condiciones subsidiarias 1) las ecuaciones de balance del sistema, así como 2) generando las cantidades desconocidas con los teoremas de representación (Truesdell y Nol, 1965), se llega a ecuaciones de Euler-Lagrange que describirán completamente la evolución temporal de las variables no conservadas. Debemos comentar que este principio variacional sigue directamente la línea de Onsager (1931) y en él se realizan el mismo tipo de variaciones restringidas, cambiando solamente las condiciones subsidiarias, aspecto realmente necesario debido a la diferencia entre los supuestos básicos de ambas teorías termodinámicas.

En términos abstractos, y sin perder generalidad, se puede considerar una ecuación de balance de la forma

$$\rho \frac{dC}{dt} = - \nabla \cdot \mathbf{R} \quad (1.4)$$

donde C es una variable conservada y \mathbf{R} es la variable rápida. En un sistema con estas variables se tiene que el potencial termodinámico generalizado es de la forma

$$\eta = \eta(C, \mathbf{R}). \quad (1.5)$$

que lleva a la ecuación generalizada de Gibbs

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \alpha_1 \frac{dC}{dt} + \alpha_2 \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt} \quad (1.6)$$

donde las α_1 están relacionadas con las ecuaciones de estado generalizadas:

$$\alpha_1 = \frac{\partial \eta}{\partial C} \quad \text{y} \quad \alpha_2 = \rho \frac{\partial \eta}{\partial \mathbb{R}}$$

De los teoremas de representación (Truesdell y Noll, 1965) se puede construir cualquier vector en este espacio termodinámico extendido como

$$\mathbf{V} = e(C, I) \mathbb{R} \quad (1.7)$$

donde $I = \mathbb{R} \cdot \mathbb{R}$ es el único invariante escalar del espacio y e es un escalar.

Entonces al sustituir las ecs. (1.4-1.7) en (1.3) se tiene

$$\int \left(-\alpha_1 \nabla \cdot \mathbb{R} + \alpha_{21} \mathbb{R} \cdot \frac{d\mathbb{R}}{dt} + e_1 \nabla \cdot \mathbb{R} + \mathbb{R} \cdot \nabla e_1 - \sigma \right) dV \quad (1.3')$$

donde α_{21} , e y σ son escalares desconocidos pero que dependen de C e I .

Al realizar la variación de \mathbb{R} y suponer la funcional invariante se llega a la ecuación de evolución de la variable rápida

$$\left(2\mathbb{R} \mathbb{R} \frac{\partial \alpha_{21}}{\partial I} + \alpha_{21} \right) \frac{d\mathbb{R}}{dt} = -\nabla e_1 + 2\mathbb{R} \frac{\partial \sigma}{\partial I} - 2\mathbb{R} \left(\frac{\partial}{\partial I} (e_1 - \alpha_1) \right) \nabla \cdot \mathbb{R} \quad (1.8)$$

Esta es la forma general de la ecuación exacta para la evolución temporal de la variable rápida. A nivel formal la ecuación de Euler-Lagrange (1.8) junto con la ec.(1.4) describen el transporte en el sistema. En sistemas con mayor número de variables la complejidad del desarrollo aumenta como se ilustra en el capítulo 3.

La funcional (1.3) difiere de la funcional usada en anteriores trabajos en el término de la divergencia del flujo de η ; en los trabajos previos solamente aparecían la derivada temporal de η y su producción (Vázquez y del Río, 1991). Con esa funcional no se podían reproducir los términos con inhomogeneidades espaciales de las variables no conservadas. En este caso, con la funcional (1.3) se están introduciendo las inhomogeneidades espaciales de \mathbb{R} . Esto claramente aparece en la ec. (1.8), ver el último término en ella.

En este caso podemos interpretar el principio variacional como aquel que deja invariante a la ecuación de balance para η . La formulación concisa de la TIE quedaría constituida por el mencionado postulado y por el principio variacional restringido sobre la funcional (1.3).

Es importante enfatizar que el principio variacional aquí establecido difiere sustancialmente de los principios variacionales formulados con

anterioridad para otras versiones de la TIE, lo caracteriza su generalidad, su rigurosidad, su elección de las variables termodinámicas entre otras cosas como ha sido señalado con detalle en un trabajo reciente por Vázquez y del Río (1991). Por otro lado, podemos mencionar que la formulación variacional de una teoría termodinámica permite explorar una descripción de los fenómenos a nivel mesoscópico, si se consigue determinar la evolución temporal de las fluctuaciones de las variables termodinámicas. Además, en las ecuaciones que emergen de esta formulación observamos los acoplamientos de la descripción temporal para las variables no conservadas. También notamos que la velocidad de propagación de las perturbaciones en el medio es fuertemente dependiente de las condiciones anisotrópicas del transporte, en este sentido podemos decir que se tiene una velocidad tensorial. Finalmente enfatizamos nuevamente que los términos de inhomogeneidades espaciales, último término de la ec. (1.8), no habían podido ser planteados en nuestros trabajos anteriores con el principio variacional, pero sí en la formulación tradicional de la TIE (por ejemplo del Río y López de Haro, 1990a).

En los próximos capítulos utilizaremos este formalismo para describir el transporte de fluido en un medio poroso, usando primero unas variables que no corresponden a un modelo específico y posteriormente aplicando el formalismo a un modelo de mezcla binaria.

En nuestra búsqueda de una teoría donde la microestructura del MP sea tomada en cuenta para posteriormente incorporar adicionalmente la inercia del medio, hemos encontrado la metodología desarrollada por Stephen Whitaker (1967-90). Whitaker ha podido generar coeficientes de transporte efectivos que dependen de la microestructura; pero no se ha preocupado por los efectos de inercia en el MP. Como un antecedente necesario para nuestro estudio posterior, dedicaremos la próxima sección a exponer este punto de vista.

Sección 3. Técnica del Promedio Volumétrico.

El problema de transporte en dos fases es un tópico tratado con amplitud en la ingeniería química, en donde, por ejemplo, la difusión en un medio poroso es de vital importancia en muchos procesos industriales. Una de las técnicas que con mayor éxito ha abordado esta problemática ha sido la del promedio volumétrico (TPV) (Whitaker, 1986), donde con sólo variables de campo promedio y coeficientes de transporte efectivos se describen los

fenómenos de transporte de masa, momentum y energía, a través de ecuaciones de una sola componente o medio efectivo.

Como en un próximo capítulo utilizaremos esta técnica para modelar el transporte descrito por ecuaciones hiperbólicas en un medio compuesto, a continuación describiremos brevemente las herramientas matemáticas de la técnica del volumen promedio.

Antes de comenzar debemos reconocer que esta manera de abordar el problema de transporte en sistemas de varias fases fue desarrollada, en particular para el transporte de fluidos en una matriz sólida, independientemente por Anderson y Jackson (1967), Slattery (1967) y Whitaker (1967).

Aquí seguiremos el desarrollo propuesto por Whitaker (1985) por ser el más didáctico, aunque Howes y Whitaker (1985) han realizado rigurosamente la misma deducción que aquí presentaremos del teorema de promedio volumétrico. En esta sección trataremos de no limitar los resultados a ecuaciones parabólicas, hablando de una ecuación de transporte como un operador que actúa sobre un campo tensorial; este último representa a la cantidad transportada.

Primeramente definiremos el problema físico. En la fig. 1.1 se muestra un sistema de dos fases β , σ macroscópicamente no visibles separadamente. En este sistema se transporta una cantidad ϕ y el transporte obedece un conjunto de ecuaciones con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera

$$\mathbb{D}^1 \phi^1 = 0, \quad (1.9)$$

donde \mathbb{D}^1 es un operador diferencial tanto espacial como temporal y el superíndice señala la dependencia de la ecuación en cada fase o componente. Esta dependencia puede ser en los coeficientes de transporte para cada componente o en la forma misma del operador.

La hipótesis fundamental de la TPV es describir el transporte en términos de variables promedio cuyas ecuaciones de transporte incluyen coeficientes efectivos. En este trabajo, nos restringiremos a problemas donde las variables promedio obedecen una ecuación similar a la de una sola componente (lo cual no es restricción intrínseca de la técnica, pero simplifica grandemente nuestra exposición). Esto también implica que las variables promedio deben ser función de la posición y del tiempo. Podemos lograr esto al definir cualesquiera de los dos tipos de promedio

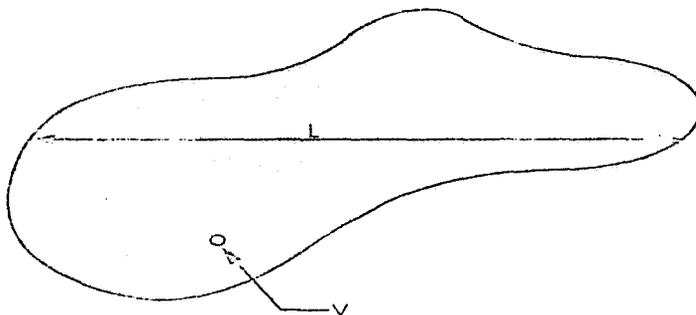


Figura 1.1. El medio poroso es aparentemente homogéneo desde un punto de vista macroscópico y las componentes β y σ existen en cada volumen V , como se muestra en la fig 1.2.

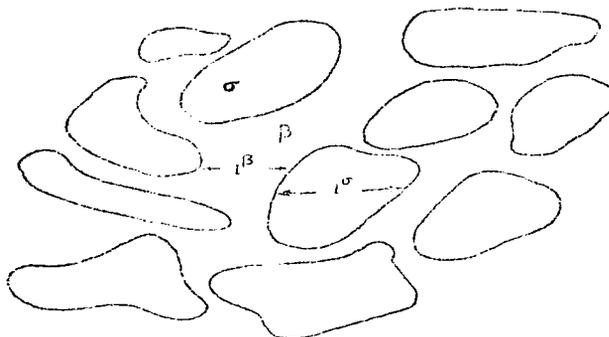


Figura 1.2. Cada volumen promediante está compuesto por granos de las fases β y σ , donde las dimensiones características de los granos son l^β y l^σ para cada fase.

$$\langle \phi^i \rangle = V^{-1} \int_{V^i} \phi^i dV \quad (1.10)$$

y

$$\langle \phi^i \rangle^i = (V^i)^{-1} \int_{V^i} \phi^i dV \quad (1.11)$$

con V el volumen total dado por

$$V = V^\beta(r,t) + V^\sigma(r,t) . \quad (1.12)$$

Hemos omitido la dependencia espacio-temporal de los volúmenes parciales en la notación de las integrales de (1.10) y (1.11). Es importante enfatizar que el tamaño del volumen V debe ser tal que los dos promedios posean una dependencia espacio-temporal. El primer promedio lo denominaremos promedio volumétrico mientras al segundo como promedio intrínseco.

En este momento podemos interpretar el promedio volumétrico (intrínseco) como una función del espacio tiempo que asocia $\langle \phi^i \rangle$ ($\langle \phi^i \rangle^i$) a cada centroide del volumen V , i. e. en el caso particular de dos componentes se están asociando dos valores, $\langle \phi^\beta \rangle$ y $\langle \phi^\sigma \rangle$ ($\langle \phi^\beta \rangle^\beta$ y $\langle \phi^\sigma \rangle^\sigma$) para cada punto del sistema, independientemente de que en ese punto existe solamente una de las componentes. Esto se hace para después definir una cantidad $\bar{\phi}$ promedio.

Por otro lado, claramente

$$\langle \phi^i \rangle = f^i \langle \phi^i \rangle^i \quad (1.13)$$

donde $f^i = V^i(r,t)/V$, es la fracción volumétrica local de la especie i y en general, es dependiente de la posición y del tiempo a nivel de los campos promedio.

La idea central es promediar la ec. (1.9) y de este promedio surgirá la ecuación macroscópica de modelo efectivo para la cantidad promedio

$$\langle D^i \phi^i \rangle = V^{-1} \int_{V^i} (D^i \phi^i) dV = 0. \quad (1.14)$$

Esta expresión depende de la forma explícita para el operador D ; pero como en los casos que trataremos este operador es lineal y puede ser escrito en términos de derivadas espaciales y temporales bastará que efectuemos el promedio sobre estos últimos operadores, a saber

$$\langle \nabla \phi^i \rangle = V^{-1} \int_{V^i} (\nabla \phi^i) dV \quad (1.15)$$

y

$$\langle \frac{\partial \phi^i}{\partial t} \rangle = V^{-1} \int_{V^i} (\frac{\partial \phi^i}{\partial t}) dV \quad (1.16)$$

El promedio y la derivada temporal conmutan cuando el volumen de las fases no depende del tiempo, es decir cuando al menos uno de los componentes del sistema es rígido. En nuestro caso sólo consideraremos sistemas donde las fronteras entre las fases están fijas en el tiempo; así (1.16) se reduce a

$$\frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial t} = \langle \frac{\partial \phi}{\partial t} \rangle. \quad (1.17)$$

El problema donde las fronteras dependen del tiempo ha sido discutido entre otros por Cushman (1983a, 1983b).

En general el promedio volumétrico V es tal que se involucran muchas partículas o poros de ambas componentes, para obtener unas cantidades promedio suaves, como se ve en la fig. 1.3, donde se pueden observar las diferencias entre V y V^i . Las posibles formas de obtener promedios suaves ha sido discutida ampliamente por Howes y Whitaker (1985). Asimismo el volumen V^i es tal que está limitado por dos áreas $A^{ij}(\mathbf{r})$ y $A^{io}(\mathbf{r})$, el área intercomponentes y la segunda el área del promedio volumétrico donde existe la fase i .

En lugar de considerar directamente el promedio del gradiente utilizaremos la derivada direccional del promedio para obtener una expresión similar a (1.17). Notemos que si cada punto de la superficie que limita al volumen V es trasladado una distancia d en la dirección \mathbf{d} , tenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{d} \cdot \nabla \int_{V^i} \phi^i dV &= \frac{d}{ds} \int_{V^i} \phi^i dV \\ &= \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \left(\frac{\int_{V^i(s+\Delta s)} \phi^i dV - \int_{V^i(s)} \phi^i dV}{\Delta s} \right), \quad (1.18) \end{aligned}$$

donde hemos hecha explícita la dependencia de V^i con la posición. Como se puede ver en la fig.1.3 las dos integrales poseen una parte en común, y solamente quedan dos porciones que contribuyen en la resta, quedando

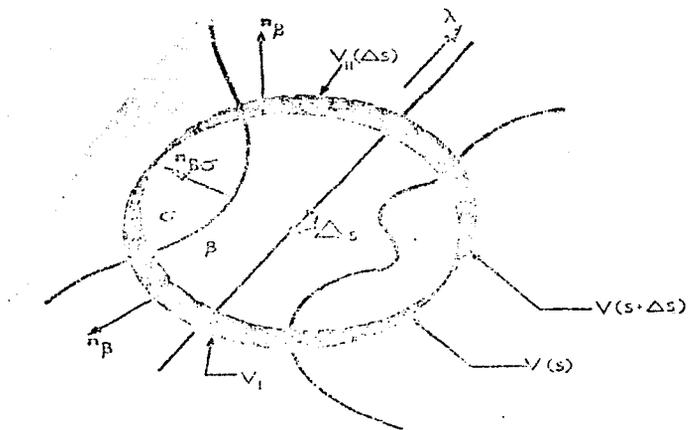


Figura 1.3. Esta figura ilustra los volúmenes $V(s)$ y $V(s+\Delta s)$ que son considerados para deducir el teorema del promedio volumétrico.

$$\frac{d}{ds} \int_{V^I} \phi^I dV = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \left(\frac{\int_{V_{II}(\Delta s)} \phi^I dV_{II} - \int_{V_I(\Delta s)} \phi^I dV_I}{\Delta s} \right). \quad (1.19)$$

Los volúmenes V_I y V_{II} se mostrarán en la fig. 1.3 y también pueden expresarse en términos de las áreas correspondientes al vector unitario \mathbf{n} que apunta hacia afuera del volumen V , ver fig. 1.3. Cuando se proceda a realizar el proceso de límite las dos áreas coincidirán con el área A^{eI} .

Suponiendo un movimiento infinitesimal Δs en la dirección \mathbf{d} los elementos de volumen dV_I y dV_{II} pueden ser expresados como:

$$dV_I = -\Delta s \mathbf{d} \cdot \mathbf{n} dA_I \quad (1.20a)$$

y

$$dV_{II} = -\Delta s \mathbf{d} \cdot \mathbf{n} dA_{II} \quad (1.20b)$$

Así usando las ecs. (1.20) en (1.19) se tiene

$$\frac{d}{ds} \int_{V^I} \phi^I dV = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \left(\frac{\int_{A_{II}(\Delta s)} \mathbf{d} \cdot \mathbf{n} \phi^I \Delta s dV_{II} - \int_{A_I(\Delta s)} \mathbf{d} \cdot \mathbf{n} \Delta s \phi^I dV_I}{\Delta s} \right). \quad (1.21)$$

Por construcción, tanto Δs como \mathbf{d} son independientes de la posición, entonces pueden salir del integrando. Usando el hecho de que

$$A^e(\mathbf{r}) = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} (A_I(\mathbf{r}) + A_{II}(\mathbf{r})) \quad (1.22)$$

se puede obtener:

$$\frac{d}{ds} \int_{V^I} \phi^I dV = \mathbf{d} \cdot \int_{A^e} \mathbf{n} \phi^I dA. \quad (1.23)$$

Finalmente, dada la arbitrariedad de \mathbf{d} , de la ec. (1.23) se llega a:

$$\nabla \langle \phi^I \rangle = V^{-1} \int_{A^e} \mathbf{n} \phi^I dA. \quad (1.24)$$

Ahora ya podemos calcular la expresión faltante para la ecuación (1.15).

Usando el teorema de la divergencia se llega a:

$$V^{-1} \int_{V^1} (\nabla \phi^1) dV = V^{-1} \int_A e_n \phi^1 dA + V^{-1} \int_{A^{1j}} n^{1j} \phi^1 dA \quad (1.25)$$

donde n^{1j} es el vector normal que apunta de la componente i a la componente j en la interfase. Usando la expresión (1.24) obtenemos la expresión para el promedio del operador espacial

$$\langle \nabla \phi^1 \rangle = \nabla \langle \phi^1 \rangle + V^{-1} \int_{A^{1j}} n^{1j} \phi^1 dA. \quad (1.26)$$

La relación para el operador divergencia es análoga a ésta y se puede escribir como:

$$\langle \nabla \cdot \phi^1 \rangle = \nabla \cdot \langle \phi^1 \rangle + V^{-1} \int_{A^{1j}} n^{1j} \cdot \phi^1 dA. \quad (1.27)$$

Estas dos últimas relaciones son las expresiones más útiles dentro del cálculo de promedios para realizar la aproximación para la ecuación de transporte (1.9) a una ecuación de medio efectivo. Estas ecuaciones son conocidas como el teorema del promedio volumétrico.

Podemos anticipar que al usar las expresiones (1.26) y (1.27) en la ecuación de transporte para ϕ^1 , aparecerán términos que involucran a la microestructura del medio, i.e., los términos de las integrales de superficie sobre la frontera entre los compuestos. Esto es importante en el sentido de incorporar la geometría y propiedades de las componentes en la descripción efectiva del transporte.

Para poder establecer el modelo de medio efectivo para la ecuación de transporte (1.9) necesitamos definir la cantidad promedio

$$\bar{\phi} = \int^{\beta} \langle \phi^{\beta} \rangle^{\beta} + \int^{\sigma} \langle \phi^{\sigma} \rangle^{\sigma}, \quad (1.28)$$

donde las \int^1 están definidas en la ec. (1.13). También definiremos las desviaciones macroscópicas

$$\hat{\phi}^1 = \langle \phi^1 \rangle^1 - \bar{\phi} \quad (1.29)$$

y las desviaciones en la microestructura

$$\tilde{\phi}^1 = \phi^1 - \langle \phi^1 \rangle^1. \quad (1.30)$$

estas desviaciones proporcionan una estimación del error que se comete en la aproximación por considerar la descripción en términos de los promedios. En la microestructura se está asociando el valor $\langle \phi^i \rangle^i$ en cada punto en lugar de ϕ^i con lo cual se introduce un error $\tilde{\phi}^i$. Al aceptar esta descripción para la microestructura, tenemos un error $\hat{\phi}^i$ para la descripción macroscópica ya que usamos $\bar{\phi}$ en lugar de $\langle \phi^i \rangle^i$. Dada esta interpretación y el hecho de que los promedios son realizados sobre la geometría de un MP dado, las desviaciones no pueden ser asociadas a fluctuaciones en el sentido mecánico-estadístico.

Con lo anterior ya podemos establecer la metodología para la ecuación del medio compuesto. Para nuestros propósitos basta con tomar al operador \mathbb{D} como lineal y al usar las ecuaciones (1.17), (1.26) y (1.27) en la ecuación (1.9) obtenemos

$$\mathbb{D}^i \langle \phi^i \rangle + \mathbb{I}(A^{ij}) \phi^j = 0 \quad (1.31)$$

donde \mathbb{I} es un operador integro-diferencial que depende del área entre las componentes y actúa sobre la cantidad ϕ^i . Introduciendo la ec. (1.30) en este operador se tiene

$$\mathbb{D}^i \langle \phi^i \rangle + \mathbb{F}^i \langle \phi^i \rangle^i + \mathbb{I}(A^{ij}) \tilde{\phi}^j = 0, \quad (1.32)$$

donde \mathbb{F}^i es un factor multiplicativo que depende de la geometría en la microestructura y de la fracción volumétrica de cada compuesto. En la mayoría de los problemas \mathbb{F}^i es la fracción del compuesto i . Para obtener esta ecuación se usó el hecho de que el valor promedio es constante en la microestructura y por lo tanto el operador \mathbb{I} no actúa sobre él cambiando su estructura funcional, sino solamente en una forma multiplicativa. En general cuando se usa (1.13) en (1.32) se obtiene

$$\mathbb{D}^i \langle \phi^i \rangle^i + \mathbb{I}(A^{ij}) \tilde{\phi}^j = 0 \quad (1.33)$$

Ahora usando las expresiones (1.29) en (1.32) y sumando en las dos componentes, se tiene

$$\mathbb{D} \bar{\phi} + \mathbb{D}(\hat{\phi}^\beta + \hat{\phi}^\sigma) + \mathbb{I}(A^{\beta\sigma}) \tilde{\phi}^\beta + \mathbb{I}(A^{\sigma\beta}) \tilde{\phi}^\sigma = 0 \quad (1.34)$$

Se busca que la variable promedio $\bar{\phi}$ obedezca una ecuación similar a la

ecuación de los componentes. Entonces los términos asociados a las fluctuaciones macroscópicas tienen que ser despreciados

$$\mathbb{D}(\tilde{\vartheta}^\beta + \tilde{\vartheta}^\sigma) \ll \mathbb{D}\bar{\vartheta}, \mathbb{I}(A^{\beta\sigma})\tilde{\vartheta}^\beta, \mathbb{I}(A^{\sigma\beta})\tilde{\vartheta}^\sigma \quad (1.35)$$

En este punto se pueden tener dos condiciones: 1) las desviaciones macroscópicas deben ser despreciables con respecto al valor del promedio o 2) el resultado de aplicar el operador sobre las desviaciones macroscópicas es despreciable con respecto a los demás términos en (1.34). Estas condiciones deberán conducir a restricciones sobre los sistemas que pueden ser considerados desde una perspectiva del modelo de una sola ecuación (Whitaker, 1990).

Como vemos el problema tendrá solución si los términos de las desviaciones microscópicas son despreciables con respecto al primer término de la ec. (1.34). En la mayoría de los casos esto no es así, quedando el problema abierto por lo que se tiene que buscar una forma de expresar a las desviaciones microscópicas en términos de la variable promedio. A esta problema se le llama "cerradura".

Sección 4. Problema de Cerradura.

En esta sección plantearemos la metodología de cerradura para el problema de transporte al obtener una ecuación de un solo componente, ecuación de medio efectivo. Nuevamente trataremos de ser generales, pero usando las suposiciones adecuadas para nuestro principal objetivo, el transporte descrito por una ecuación hiperbólica.

Recientemente se formuló un esquema general para el problema de cerradura en el método del promedio volumétrico (Crapiste, et al. 1986). Debemos hacer notar que la metodología de cerrar el problema es una característica del formalismo desarrollado por Stephen Whitaker y no lo poseen todos los formalismos que utilizan el teorema del promedio volumétrico (Anderson y Jackson, 1967; Slattery, 1967). Dependiendo del problema específico de transporte se proponen ecuaciones constitutivas para las desviaciones microscópicas $\tilde{\vartheta}^1$, por ejemplo:

$$\tilde{\vartheta}^1 = F(\nabla\bar{\vartheta}) \quad (1.36a)$$

$$\tilde{\vartheta}^1 = F(\bar{\vartheta}). \quad (1.36b)$$

estas propuestas deben ser consistentes con las condiciones de frontera del problema, esta es una forma de limitar la inclusión de formas funcionales ad hoc.

En nuestro problema lo que se pretende con estas ecuaciones constitutivas es poder reducir la ec. (1.34) a una expresión similar a

$$\mathbb{D}_{\text{ef}} \bar{\phi} = 0 \quad (1.37)$$

donde \mathbb{D}_{ef} es el mismo operador que en la ec. (1.9), pero ahora los coeficientes de transporte son efectivos e incluyen términos geométricos y de las propiedades de los compuestos. Las ecuaciones constitutivas que se proponen dependen de la naturaleza del problema físico que se desea describir, y aún así en ocasiones es necesario desprestigiar algunos términos para llegar a la forma (1.37), como se verá en forma explícita en el capítulo IV.

El problema de cerradura consiste en proveer de una ecuación para los parámetros que aparecen en las ecuaciones constitutivas. Así estos últimos quedan completamente determinados. Esto se realiza de la siguiente manera: Tomemos la ec. (1.9) y sustituyamos en ella la ec. (1.30) quedando una expresión similar a

$$\mathbb{D}^1(\langle \phi^1 \rangle^1) = - \mathbb{D}^1 \tilde{\phi}^1. \quad (1.38)$$

Tomando nuevamente el promedio intrínseco se tiene

$$\langle \mathbb{D}^1(\langle \phi^1 \rangle^1) \rangle^1 = - \langle \mathbb{D}^1 \tilde{\phi}^1 \rangle^1 \quad (1.39)$$

que al usar la idempotencia del promedio, en la aproximación de medio efectivo, nos lleva a

$$\mathbb{D}^1 \tilde{\phi}^1 = - \langle \mathbb{D}^1 \tilde{\phi}^1 \rangle^1 \quad (1.40)$$

que a su vez, dada la linealidad de \mathbb{D}^1 , conduce a una expresión para la forma funcional de las desviaciones microscópicas. Al sustituir las ecuaciones constitutivas (1.36) en (1.40), se obtienen las ecuaciones correspondientes a la microestructura. Cabe aquí hacer notar que en los trabajos realizados hasta ahora, la parte temporal del operador \mathbb{D}^1 en la ecuación (1.40) ha sido desprestigiada, por consideraciones de órdenes de

magnitud entre los términos involucrados en ellas (Ochoa, 1986, 1991; Whitaker, 1991).

En términos formales lo anteriormente expuesto es la metodología propuesta por Whitaker y colaboradores para la descripción del transporte en un medio poroso, donde el problema original de dos ecuaciones (1.9) con condiciones de frontera extremadamente complejas en la interfase entre los componentes, se transforma en un problema de tres ecuaciones. Una de ellas (1.37) para el problema macroscópico y con condiciones de frontera e iniciales macroscópicas, y las dos restantes (1.40) para la microestructura representativa del problema a tratar.

Las ecuaciones para las desviaciones (ec. 1.40) son una muestra más de que no podemos identificar las fluctuaciones termodinámicas, que provienen de considerar un promedio sobre conjuntos representativos de un estado termodinámico dado, con las desviaciones de la TPV, que miden el error producido al tomar el valor del promedio espacial de una cantidad (no necesariamente variable termodinámica) en un medio inhomogéneo como una buena estimación de dicha cantidad.

Con lo anterior consideramos que están sentados los formalismos teóricos que utilizaremos para describir los fenómenos de transporte en medios porosos; pasemos entonces a describir el transporte de fluido en una matriz sólida con un modelo simple.

Capítulo II

MODELO SIMPLE PARA EL TRANSPORTE DE FLUIDO EN UNA MATRIZ SÓLIDA

En este capítulo se reexaminará el problema del transporte de agua en suelos que ya hemos tratado dentro del marco de la TIE (del Río y López de Haro, 1991a y Vázquez y del Río, 1990b), pero ahora utilizando la formulación variacional presentada en el capítulo anterior. Esta formulación es aplicada a un modelo sencillo del MP, que consiste en considerarlo como una caja negra a la que se le imponen condiciones y se analiza su respuesta.

Sección 1. La Ley de Darcy y la Ecuación de Richards.

En la física de los medios porosos el aspecto más importante y también donde se han realizado el mayor número de estudios es el transporte de agua a través del suelo.

La teoría de flujo laminar a través de un MP está basada en el experimento originalmente propuesto por Darcy en 1856. El experimento se muestra en forma esquemática en la fig. 2.1. Un filtro homogéneo de altura h está limitado por dos planos de igual área A , el filtro es percolado por un fluido incompresible. Dos manómetros se colocan en los extremos del filtro marcando la diferencia de alturas h . Se puede obtener la siguiente relación para el flujo del fluido:

$$Q = -KA(\Delta p + \rho gh)/h \quad (2.1)$$

donde Δp es la diferencia de presiones y se ha supuesto que la densidad ρ y g son constantes.

Esta relación fue redescubierta en 1907 por Buckingham en forma independiente, pero considerando que el lado derecho correspondía al gradiente de un potencial (Sposito, 1978b). La forma diferencial de la ley de Buckingham-Darcy (B-D) es

$$\mathbf{J}_w = -K \nabla p \quad (2.2)$$

donde \mathbf{J}_w es el flujo volumétrico local y K es la permeabilidad que puede

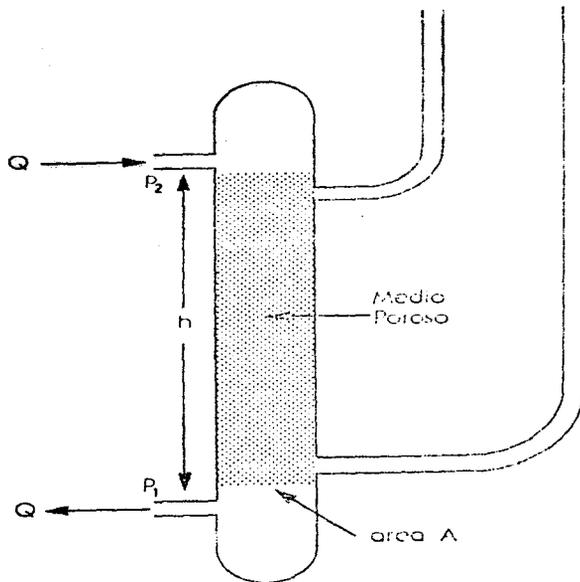


Figura 2.1. El experimento original de Darcy consistió en relacionar el flujo de agua a través de una matriz porosa con el gradiente de presiones entre los extremos de ella.

depender de la cantidad de fluido en el MP. En el caso en que el MP sea anisotrópico la permeabilidad tomará la característica de un tensor. La permeabilidad es el coeficiente asociado al transporte de fluido en el MP. En general el concepto de permeabilidad invocaría tanto propiedades del sistema como del fluido, aunque se acostumbra definir la permeabilidad específica que es independiente de las propiedades del fluido. La unidad de medición de la permeabilidad específica es el darcy y su equivalencia es de 9.87 cm^2 .

La ley de Darcy es ampliamente usada en los procesos de transporte en MP. Por esta razón existe una gran cantidad de trabajos tendientes a obtener la ley de B-D con argumentos teóricos, encontrándose fundamentalmente tres líneas de trabajo: i) partiendo de principios estadísticos se obtiene la relación (2.2) (Sposito, 1978b), ii) utilizando la ecuación de balance de momento como postulado y a partir de técnicas de promedio se halla la ley de B-D (Raats, 1965, 1968; Whitaker, 1969, 1986; Neuman, 1977), iii) observando la ecuación de B-D como una ecuación constitutiva se deduce a partir de la termodinámica de no equilibrio (Mokadam, 1961; Taylor, 1964). Posteriormente, Richards (1928) agregó al potencial de Buckingham los efectos gravitacionales y el potencial mátrico reescribiéndola como

$$\mathbf{J}_w = -K \nabla \Psi, \quad (2.3)$$

es decir, el flujo de agua proporcional al gradiente del potencial del agua, Ψ . Como vemos esta descripción no explicita el modelo que es usado para describir la topología del suelo, sino que lo maneja como una caja negra local a la que le asocia un potencial, un flujo de fluido y un coeficiente de transporte¹.

En el trabajo original de Richards (1928) la deducción de una ecuación de balance para el potencial de agua es sustentada en la ecuación de balance de masa para el flujo de agua. Existe un trabajo más reciente donde ha sido deducida autoconsistentemente en la representación de la energía (Sposito and Chu, 1982). Así la ecuación que gobierna al sistema es

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\gamma \nabla \cdot \mathbf{J}_w \quad (2.4)$$

¹En adelante no distinguiremos entre las expresiones (2.1, 2.2 y 2.3) y nos referiremos a ellas como la Ley de Darcy.

donde $\gamma(\Psi)$ es la llamada capacidad de agua. Esta ecuación es análoga a la de la temperatura después de introducir la ley de Fourier en la ecuación de balance de energía de un conductor rígido. En el caso del potencial de agua se usa la ley de Darcy (2.3), para obtener la ecuación de evolución temporal:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \gamma \nabla \cdot (K \nabla \Psi) . \quad (2.5)$$

La ec. de Richards (2.5) también ha sido fundamentada desde el punto de vista microscópico (Bhattacharya et al. 1976a, b), encontrándose que es el resultado de una hipótesis estocástica sobre la trayectoria de una molécula de agua en un MP.

Sección 2. Ecuación de Evolución Temporal Exacta para J_w .

No obstante que la ec. de Richards fue propuesta en 1928 recientemente ha sido objeto de estudios y generalizaciones (Sposito, 1985, 1986), además de estudios experimentales (Zachmman, 1981; Chu, 1983). Corey (1985) ha presentado una revisión crítica de sus aplicaciones. Así la ecuación de Richards es una relación que describe la evolución temporal del transporte de agua en suelo saturado o no, a través del uso del potencial de agua. Esta relación ha sido considerada un paso culminante en el desarrollo predictivo de la física de transporte de agua en suelos (Sposito, 1986) y es la base para recientes modelos hidrológicos (Calver and Wood, 1989). Hacemos notar que desde un punto de vista puramente matemático la ec. (2.5) es una ecuación diferencial parcial de tipo parabólico.

A continuación utilizaremos la formulación variacional de la TIE para obtener una generalización a la ecuación de Richards que incluye los efectos de inercia. Para ello supondremos una estructura muy simple para el espacio termodinámico extendido (del Río y López de Haro, 1991a; Vázquez y del Río, 1990b)

$$\eta = \eta(\Psi, J_w) . \quad (2.6)$$

Entonces la correspondiente ecuación generalizada de Gibbs es

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \alpha_1 \frac{d\Psi}{dt} + \alpha_2 \frac{dJ_w}{dt} \quad (2.7)$$

donde ρ es la densidad de masa promedio del sistema (agua y suelo) y las α_1 son las ecuaciones de estado generalizadas, definidas en el capítulo I.

Para proceder con el principio variacional utilizaremos las siguientes restricciones

$$\mathbf{J} = \beta_1 \mathbf{J}_w \quad (2.8a)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{20} \mathbf{J}_w \quad (2.8b)$$

$$e = e(\Psi, I) \quad (2.8c)$$

donde la última expresión indica que los escalares (β_1 , α_1 , α_{20} y σ) son funciones del potencial de agua y del invariante escalar del flujo de agua, $I = \mathbf{J}_w \cdot \mathbf{J}_w$. La otra restricción que introduciremos es la ec. (2.4). Con lo anterior procederemos a construir la nueva funcional (ec. 1.3') que variaremos en la forma restringida, dando lugar a la ecuación para la evolución temporal de \mathbf{J}_w

$$\left(2\mathbf{J}_w \mathbf{J}_w \frac{\partial}{\partial I} \alpha_{20} + \alpha_{20} \right) \frac{d}{dt} \mathbf{J}_w = 2\mathbf{J}_w \frac{\partial}{\partial I} \sigma - \nabla \beta_1 - \alpha_1 \nabla \Psi / \theta - 2\mathbf{J}_w (\mathbf{J}_w \cdot \frac{\nabla \Psi}{\theta}) \frac{\partial}{\partial I} \alpha_1$$

$$2 \left(\gamma \frac{\partial}{\partial I} \alpha_1 + \frac{\partial}{\partial I} \beta_1 \right) (\nabla \cdot \mathbf{J}_w) \mathbf{J}_w \quad (2.9)$$

donde $\theta(\Psi)$ es el contenido de agua. Esta relación es análoga a la ec. (1.8), pero ahora hemos considerado las particularidades del problema, por ejemplo, en la ec. (2.4) se tiene la derivada temporal parcial a diferencia de la ec. (1.4) donde aparece la derivada temporal total. En este punto se hacen algunos comentarios. En la ec. (2.9) se observa que el factor asociado normalmente al tiempo de relajación de \mathbf{J}_w no es independiente de la anisotropía que introduzca el propio flujo. En el primer término del lado derecho se observa que si la producción de η es bilineal en \mathbf{J}_w habrá un término directamente proporcional al flujo, que conjuntamente con los dos siguientes términos formarán la ley de Darcy en el caso de equilibrio local. El segundo término también puede incluir un término similar a la corrección de Forcheimer², aunque esta corrección aparece en el cuarto término del lado derecho en una forma más directa; finalmente la última contribución incluye las inhomogeneidades espaciales en el flujo de agua, término que no aparece en la anterior formulación variacional para este problema (Vázquez y del Río, 1990b) y que aquí es consecuencia de la

² Corrección que tiene que ver con efectos turbulentos en el flujo en un medio poroso, se discute con mayor amplitud en el capítulo III.

funcional seleccionada en este trabajo. Por supuesto, si se conocieran las ecuaciones de estado generalizadas además de la forma de σ y β_1 , el problema de transporte de fluido para este modelo sencillo de un MP estaría completamente formulado y sólo restaría dar las condiciones de frontera e iniciales de las ecs. (2.4) y (2.9) para encontrar su solución. Pero como estas ecuaciones no son conocidas, en la siguiente sección ilustraremos uno de los procedimientos que se han usado para salvar esta limitación.

Sección 3. Ecuación Generalizada de Richards.

La virtud que tiene la ecuación de Richards es que es la única ecuación necesaria para describir el transporte de agua en suelos. En la búsqueda de una ecuación análoga, pero que contemple la inercia del MP realicemos lo siguiente:

Desarrollemos los escalares de las ecs. (2.8) en serie de Taylor con respecto al invariante del espacio termodinámico extendido. Consideremos los términos hasta segundo orden en el flujo de agua (aquí usamos el criterio de orden de las variables no conservadas de del Río y López de Haro, 1990a) y sustituyamos en la ec. (2.9) para obtener (del Río y López de Haro, 1991a) una ecuación de relajación para el flujo de agua, a saber

$$\tau \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = \nabla \Psi + \mathbf{K}^{-1} \mathbf{J}_w, \quad (2.10)$$

donde se ha introducido el tiempo de relajación para el flujo de agua que está dado en términos de las ecuaciones de estado generalizadas. De aquí es inmediato el paso para una ecuación de la forma del telégrafo para el potencial de agua

$$\tau \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \gamma \mathbf{K} \nabla^2 \Psi + (\mathbf{K} \gamma)^{-1} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.11)$$

donde por simplicidad hemos supuesto que γ , \mathbf{K} y τ son constantes. Con esto llegamos también a una única ecuación para describir el transporte de agua en suelos que incluye la inercia del medio.

La ec. (2.11) es una generalización de la ecuación de Richards emergida de la formulación mexicana de la TIE. Por supuesto si $\tau \rightarrow 0$ uno recobra la forma usual de la ecuación de Richards. La diferencia entre el comportamiento de la ecuación de Richards con respecto a la ec. (2.11) es la predicción de la primerade una interacción instantánea entre cualesquiera dos partes del sistema, como se muestra en la fig. 2.2. En esta gráfica se muestra el

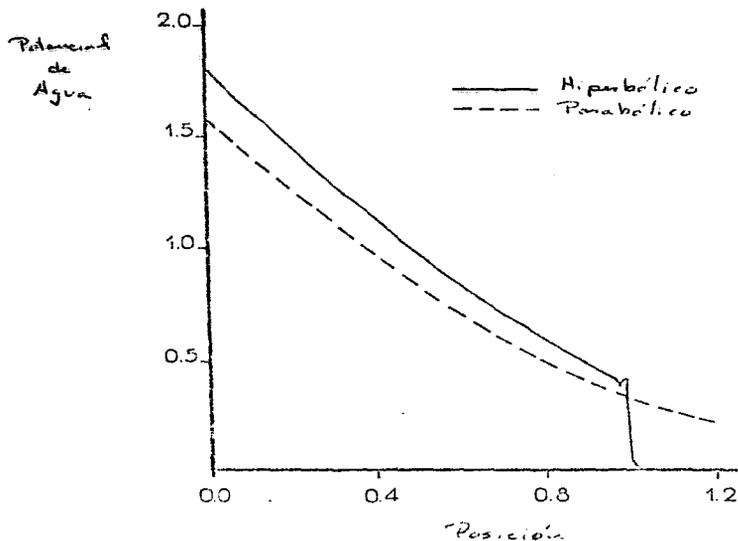


Figura 2.2. La grafica muestra, para un tiempo igual al tiempo de relajación, las diferencias entre el comportamiento predicho por la ecuación de difusión (—) y la del telégrafo (- - -) para el problema del transporte de agua en suelos.

comportamiento del potencial de agua adimensional para un tiempo igual a τ , después de haber sido sacado de un estado inicial uniforme, $\Psi(x,0)=0$. En ella observamos que mientras el comportamiento parabólico descrito por la ec. de Richards predice un potencial de agua distinto de cero en todo lugar, la ecuación hiperbólica (2.11) asegura que para lugares más allá de 1 (posición adimensional) el potencial es cero.

Un sencillo análisis dimensional mostrará que para distancias L del orden

$$L \approx (\gamma K/\tau)t \quad (2.12)$$

donde t es el tiempo de observación, es decir, en el caso en que no se tiene la cola larga predicha por la ec. de Richards, el término de la segunda derivada temporal es de igual importancia que el laplaciano para la descripción del potencial de agua. En este mismo sentido en la ecuación (2.11) la velocidad de propagación de la información en el sistema está dada por

$$C_J^{-2} = \tau/(\gamma K). \quad (2.13)$$

Es importante resaltar que la ec. (2.10) es un caso particular de la ec. (2.9) donde ya no aparece la corrección de Forcheimer, ya que los términos no lineales fueron supuestos despreciables. Estos efectos, en nuestra opinión, deberían ser explorados con mayor detenimiento desde una perspectiva experimental.

A diferencia de la situación aquí presentada, la descripción de fenómenos de transporte en medios porosos debe en general incluir información de la estructura del medio. Una forma muy simple de introducir esta geometría puede ser el considerar un medio efectivo donde los coeficientes de transporte de las ecuaciones relevantes incluyan la información deseada. Esto es lo que sucede con el modelo de mezcla binaria que a continuación describiremos.

Capítulo III

MODELO DE MEZCLA BINARIA PARA EL TRANSPORTE EN UN MEDIO POROSO

En este capítulo se modela a un medio poroso como una mezcla binaria para describir el transporte de masa, momentum y energía. Se usa el formalismo variacional de la TIE para generalizar resultados previos (del Río y López de Haro, 1990b y 1991b) y además, se enmarcan correcciones empíricas a las leyes lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas, se interpreta su origen y se da un criterio termodinámico para utilizar las correcciones a las leyes lineales.

Esta formulación termodinámica para el transporte de fluidos en un MP ha sido inspirada en comentarios de estudiosos del transporte de agua en suelos:¹

"Es obvio que un tratamiento riguroso del tema, cuando no se imponen restricciones sobre el contenido de agua o sal en el suelo, tendría que usar un razonamiento termodinámico" (Buckingham, 1907).

"El amplio interés en el transporte en medios poroso justifica intentos por formular una teoría macroscópica para tal transporte. En la actualidad es ampliamente aceptado que tales intentos pueden ser más eficientemente basados en la termodinámica de procesos irreversibles." (Raats and Klute, 1968).

"En muchos ejemplos el flujo de agua en suelos es influenciado significativamente por otras fuerzas (termodinámicas) que aquella procedente contenido de humedad o del gradiente del potencial... Parece que la teoría termodinámica de procesos irreversible puede ser aplicada a este problema general" (Taylor and Cary, 1964).

Antes de entrar en materia, comenzaremos con una breve exposición de

¹ Traducción libre de:

"It is obvious that a rigorous treatment of the subject, with no restrictions imposed on either the water content or the soluble salt content of the soil, would have to use thermodynamic reasoning" (Buckingham, 1907).

"The wide interest in transport in porous media justifies attempts to formulate a unified macroscopic theory for such transport. At present it is widely believed that such attempts can be most effectively based on thermodynamics of irreversible processes" (Raats and Klute, 1968).

"In many instances the flow of water in soil is significantly influenced by forces other than those arising from a moisture content or potential gradient.... It appears that the theory of thermodynamics of irreversible processes may be applied to this general problem" (Taylor and Cary, 1964).

algunas de las correcciones a la ley de Darcy que han sido propuestas para describir el transporte de un fluido a través de un MP más allá del régimen lineal.

Sección 1. Ley de Darcy-Brinkman y la Corrección de Forcheimer.

La ecuación de Darcy-Brinkman (D-B) es una extensión de la ecuación de Buckingham-Darcy (B-D) donde se consideran efectos de segundo orden en los gradientes de la velocidad. La introducción del laplaciano de la velocidad en la ec.(1.8) fue propuesta de una manera heurística por Brinkman en 1947.

$$J_f = -k \nabla \Psi + b \nabla^2 J_f \quad (3.1)$$

donde J_f es el flujo de fluido y b es la constante de Brinkman. Debe hacerse notar que la corrección de Brinkman se usa para describir flujos viscosos pero no turbulentos.

A diferencia de la ley de B-D, para esta relación no existe una deducción a nivel mecánico estadístico, pero ha sido objeto de una amplia gama de investigaciones desde una perspectiva hidrodinámica, donde se obtiene como resultado de alguna forma del promedio de un flujo a través de un arreglo de partículas esféricas distribuidas azarosamente (Childress, 1972; Happel y Brenner, 1973, Howells, 1974; Hinch, 1977; Kim y Russel, 1985a, b; Rubinstein, 1986a, b). Este enfoque hidrodinámico es una perspectiva diferente de las expuestas anteriormente. Pretende también a un nivel fenomenológico, obtener los parámetros que describen el transporte del fluido en un MP, así como las ecuaciones que lo gobiernan. Las ideas generales de la perspectiva hidrodinámica para el modelaje del MP fueron resumidas por Happel y Brenner (1973) en el tratamiento que hacen para un flujo a través de un arreglo de partículas. La idea básica de estos desarrollos radica en suponer una distribución de esferas para los obstáculos (partículas), y en primera aproximación el flujo de Stokes para cada partícula. Después se analiza la interacción entre pares de partículas para construir el flujo total. Así, con un modelo hidrodinámico se puede obtener tanto la ecuación de D-B como una expresión para la permeabilidad en términos de los radios de las esferas suspendidas.

Por otra parte, para describir el flujo turbulento en el interior de un MP, que ciertamente es un fenómeno altamente no lineal, se ha usado la corrección de Forcheimer (Dullien, 1979). La forma más socorrida de esta

corrección es

$$\mathbf{j}_r = k \nabla p + f \mathbf{j}_r \mathbf{j}_r \quad (3.2)$$

donde \mathbf{j}_r es la norma del flujo \mathbf{j}_r y f es el coeficiente de Forcheimer. Esta relación ha sido justificada de forma heurística al realizar un desarrollo del gradiente de presiones en serie de Taylor del flujo de fluido y apelar a que en un flujo turbulento el segundo término ya no es despreciable. En un trabajo ya antiguo (Sunada, 1959) podemos encontrar una diversidad de ajustes a datos experimentales donde el término bilineal en la ec. (3.2) es la base para generalizar los desarrollos en términos de potencias mayores del flujo, sin un límite ni una justificación formal.

A diferencia de la ley de Darcy, estas dos correcciones no son compatibles con la TIL y hasta la fecha no se ha mostrado su compatibilidad con ningún otro marco termodinámico. Este problema se examinará en las próximas secciones.

Sección 2. La Mezcla Binaria y la TIE.

Ahora analizaremos fenómenos de transporte en un MP usando la TIE y el modelo de mezcla binaria. Describiremos tres problemas particulares: 1) un conductor de calor poroso, donde se ilustrará la elegancia de la formulación variacional de la TIE al proponer directamente las ecuaciones de estado, 2) el problema de transporte de calor y masa para fundamentar termodinámicamente la ley de D-B y 3) el transporte isotérmico de masa para enmarcar desde un punto de vista termodinámico la corrección de Forcheimer. En esta sección modelaremos al fluido y al MP con una mezcla binaria donde se consideran cantidades promedios, análogas a las variables promedios de Whitaker (1967) y Neuman (1977), es decir, el promedio de cualquier cantidad A es calculado en un elemento de volumen del medio y el resultado es asociado al punto central de ese volumen. En este sentido es conveniente introducir las siguientes cantidades: las densidades de masa del fluido y sólido denotadas por ρ_f y ρ_s respectivamente, la velocidad baricéntrica $\mathbf{v} = \rho_f \mathbf{v}_f / \rho$ (donde hemos usado el hecho de que el sólido está en reposo, \mathbf{v}_f es la velocidad del fluido y $\rho = \rho_f + \rho_s$ es la densidad total de masa), la densidad de energía interna total e , el potencial de fuerzas externas ϕ , el flujo de masa del fluido $\mathbf{j}_f = \rho_f (\mathbf{v}_f - \mathbf{v}) = P \rho_2 \mathbf{v}$ (donde $\rho_s = P \rho_2$ con P la porosidad local y ρ_2 la densidad del sólido), la presión hidrostática p , el tensor viscoso sin traza $\frac{\tau}{2}$ y su traza τ (las últimas tres variables incluyen los

efectos generados por el sólido sobre el fluido) y el flujo total de calor q . Entonces en este caso las ecuaciones de balance son (del Río y López de Haro, 1990b):

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (3.3a)$$

$$\rho \frac{dC_f}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_f \quad (3.3b)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p - \nabla \cdot \overset{\circ}{\tau} - \nabla \tau + \nabla \phi \quad (3.3c)$$

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \overset{\circ}{\tau} : \nabla \mathbf{v} - p \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \phi \cdot \mathbf{j}_f \quad (3.3d)$$

donde C_f es la concentración de fluido.

Una vez que se tienen las ecuaciones de balance se puede construir el espacio termodinámico extendido y postular la dependencia funcional del potencial termodinámico generalizado η ; en este caso se tiene:

$$\eta = \eta(e, \rho, C_f, q, \mathbf{j}_f, \overset{\circ}{\tau}, \tau). \quad (3.4)$$

Así la ecuación generalizada de Gibbs adquiere la forma:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \rho \alpha_1 \frac{de}{dt} - \alpha_2 \frac{d\rho}{dt} - \rho \alpha_3 \frac{dC_f}{dt} + \alpha_4 \frac{dq}{dt} + \alpha_5 \frac{d\mathbf{j}_f}{dt} + \overset{\circ}{\alpha}_6 : \frac{d\overset{\circ}{\tau}}{dt} + \alpha_7 \frac{d\tau}{dt} \quad (3.5)$$

donde los α_i son las ecuaciones de estado generalizadas para el problema de la mezcla binaria. Nótese que con este modelo las ecuaciones de balance (3.3) y la ecuación generalizada de Gibbs (3.5) son análogas a las ecs. (2.4) y (2.7) del problema de Richards; pero ahora el número de variables que componen el espacio termodinámico extendido es siete en vez de dos. Esto implica que las ecuaciones correspondientes a las ecs. (2.8) para el caso de la mezcla binaria son más complejas, pero no involucran mayor contenido físico.

Para obtener las ecuaciones de evolución temporal para las variables no conservadas, introducimos las ecs. (3.3), (3.5), usamos los teoremas de representación para los α_i , \mathbf{J} y σ en la funcional (1.3) y realizamos las variaciones restringidas en ella, de forma análoga a como procedimos con el problema de capítulo II. Para ejemplificar la forma de este tipo de ecuaciones escribiremos aquí la correspondiente al flujo de calor. Las

ecuaciones de evolución temporal para los flujos restantes se encuentran en el apéndice. En el caso de q obtenemos

$$\begin{aligned}
 & \Theta_q \alpha_1 \left(-\nabla \cdot q - \overset{\circ}{\tau} : \nabla v - p \nabla \cdot v - \tau \nabla \cdot v - j_f \cdot \nabla \phi \right) - \rho \nabla \cdot v \Theta_q \alpha_2 + \nabla \cdot j_f \Theta_q \alpha_3 + \\
 & + \Theta_q \alpha_4 \frac{d}{dt} \tau + \left(\Theta_q \alpha_{51} q + \alpha_{51} + \Theta_q \alpha_{52} j_f + \Theta_q \alpha_{53} \overset{\circ}{\tau} \cdot q + \Theta_q \alpha_{54} \overset{\circ}{\tau} \cdot j_f + \alpha_{53} \overset{\circ}{\tau} \right) \cdot \frac{d}{dt} q + \\
 & + \left(\Theta_q \alpha_{61} \overset{\circ}{\tau} + \Theta_q \alpha_{62} q q + \Theta_q \alpha_{63} j_f j_f + 2 \alpha_{62} q q + \Theta_q \alpha_{64} \overset{\circ}{\tau} \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_q \alpha_{65} q \overset{\circ}{\tau} \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_q \alpha_{66} j_f \overset{\circ}{\tau} \cdot j_f + \right. \\
 & + 2 \alpha_{65} q \cdot \overset{\circ}{\tau} \left. \right) \frac{d}{dt} \overset{\circ}{\tau} + \left(\Theta_q \alpha_{71} q + \alpha_{71} + \Theta_q \alpha_{72} j_f + \Theta_q \alpha_{73} \overset{\circ}{\tau} \cdot q + \Theta_q \alpha_{74} \overset{\circ}{\tau} \cdot j_f + \alpha_{73} \overset{\circ}{\tau} \right) \cdot \frac{d}{dt} j_f \\
 & + \Theta_q \beta_{11} \nabla \cdot q + \Theta_q \nabla \cdot j_f + \nabla \beta_{11} + \Theta_q \beta_{13} \overset{\circ}{\tau} : \nabla q + \Theta_q \beta_{13} q \cdot \nabla \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_q \beta_{14} \overset{\circ}{\tau} : \nabla j_f \\
 & + \Theta_q \beta_{14} j_f \cdot \nabla \cdot \overset{\circ}{\tau} + \overset{\circ}{\tau} : \nabla \beta_{13} - \Theta_q \sigma = 0
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

donde el operador $\Theta_{\mathbf{a}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}} I_1 \frac{\partial}{\partial I_1}$. Esta notación es conveniente cuando se expresan a las variaciones de un escalar b como

$$\delta b = \frac{\partial}{\partial I_1} b \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}} I_1 \circ \delta \mathbf{a} = \Theta_{\mathbf{a}} b \circ \delta \mathbf{a} \tag{3.7}$$

con $\mathbf{a} = (q, j_f, \overset{\circ}{\tau}, \tau)$ y las I_1 son los invariantes que se puedan construir con las variables rápidas del espacio termodinámico extendido. El símbolo \circ indica un producto de acuerdo a la naturaleza tensorial de los factores.

Las ecuaciones (3.6) y (A.1-3) constituyen las ecuaciones de evolución para las variables rápidas que generalizan las leyes lineales de la TIL y constituyen un sistema cerrado de ecuaciones para la descripción del transporte en un MP usando la mezcla binaria como modelo. Por lo tanto al dar las condiciones iniciales y de frontera se tiene completamente especificado el problema. Su uso potencial en un problema particular de transporte es difícil, porque en general se desconoce la forma explícita de las ecuaciones de estado generalizadas y de los coeficientes de transporte, al igual que ocurre en la termodinámica clásica y en cualquier formalismo fenomenológico. Aquí mostraremos como podrían ser usadas de dos formas alternativas. Por una parte, en el problema 1) que mencionamos arriba propondremos la forma de las ecuaciones de estado y de los escalares desconocidos. Y por otra, para los problemas 2) y 3) se harán desarrollos similares a los efectuados en el problema de Richards del capítulo II.

Sección 3. El Conductor de Calor Poroso Rígido.

El problema del transporte de calor en un medio poroso con porosidad efectiva igual a cero, coeficiente de dilatación de la componente sólida despreciable y en ausencia de fuerzas externas, puede ser descrito si uno considera únicamente la ecuación de balance de energía (3.3d) y la ecuación para la evolución temporal de flujo de calor (3.6) con las restricciones de que la velocidad baricéntrica (y por lo tanto \mathbf{j}_r , τ y $\frac{\partial}{\partial t}$) sea cero y que ρ sea constante. Bajo estas circunstancias (3.3d) se escribe como

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (3.8)$$

donde c_v es el calor específico a volumen constante y claramente $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t}$. Supondremos la forma explícita de las ecuaciones de estado generalizadas y de los escalares necesarios en (3.6), lo que es equivalente a contar con la información empírica o de otra índole respecto a estas cantidades. En este caso deseamos que el flujo de calor obedezca una ecuación de relajación del tipo Maxwell-Cattaneo-Vernotte. Entonces si

$$\beta_{11} = 1/T, \quad \sigma = k\mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \quad \text{y} \quad \alpha_{51} = t_q,$$

donde k y t_q son constantes, y tomamos en cuenta las restricciones sobre \mathbf{v} y ρ , la ec. (3.6) se reduce a

$$-t_q \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = k\nabla T + \mathbf{q} \quad (3.9)$$

Ahora, combinamos las ecs. (3.8) y (3.9) para obtener una ecuación hiperbólica para la temperatura

$$t_q \rho c_v \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = k\nabla^2 T - \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (3.10)$$

Recordando que nuestro resultado debe reducirse a TIL en el límite apropiado, podemos identificar a k con la conductividad térmica efectiva que podría ser calculada por ejemplo desde el método del volumen promedio (Shonnard y Whitaker, 1989). También podemos identificar a la velocidad de propagación de las perturbaciones térmicas como

$$c_q^2 = k/(\rho c_v t_q) \quad (3.11)$$

donde entonces el tiempo de relajación t_q es el único coeficiente desconocido, de igual forma que en el problema de Richards.

El concepto de transmisión de ondas de calor en sólidos y líquidos ha sido recientemente revisado por Joseph y Preziosi (1989); esta misma clase de transporte es la que se obtiene para el conductor poroso de acuerdo con la ec. (3.10). Es importante hacer notar que para depósitos de desechos nucleares (los cuales pueden ser modelados como el sistema analizado en esta sección) la determinación de la velocidad de transmisión de las perturbaciones térmicas representa un problema importante. Estrada-Gasca y Cobble (1988) han abordado este problema resolviendo la ecuación de difusión tanto lineal como no lineal para el campo de temperaturas y luego calculando la velocidad del frente de la distribución para sus resultados. Este procedimiento no es claro, ya que una solución del tipo ondulatorio para la ecuación de difusión no está libre de inconsistencias (Luikov et al., 1977). En cambio nuestro desarrollo lleva directamente a la expresión para la velocidad de propagación de las perturbaciones térmicas ec. (3.11).

Sección 4. Compatibilidad entre las Correcciones de Brinkman y Forcheimer y la TIE.

Antes de abordar la fundamentación termodinámica de las dos correcciones a la ley de Darcy, expresemos las ecuaciones (3.6) y (A.1-3) en una forma más simple. Desarrollemos los escalares α_{1j} y β_1 en serie de Taylor respecto al estado donde las variables rápidas son cero. En forma explícita todo escalar que aparezca en las ecs. (3.6) y (A.1-3) se puede expresar como

$$e(C, I_1) = \kappa_{11}(C)I_1 + \kappa_{21}(C)I_1^2 + \dots \quad (3.12)$$

donde con C denotamos la dependencia de los escalares κ_{1j} en las variables conservadas. Al introducir la ec. (3.12) en todos los escalares que aparecen en las ecs. (3.6) y (A.1-3) y considerar solamente los términos de segundo orden (tomando nuevamente como criterio de orden el de las variables no conservadas) en la expresión de la funcional (1.3), obtenemos los siguientes resultados (del Río y López de Haro, 1991b).

$$\begin{aligned}
-\lambda_3 \frac{d\ddot{\tau}}{dt} = & T^{-1} \nabla \dot{v} + \kappa_{11} \ddot{\tau} - \kappa_{12} \nabla q - \kappa_{13} \nabla j_f - q \nabla \kappa_{14} - j_f \nabla \kappa_{15} - \\
& - \kappa_{16} \ddot{\tau} \cdot \nabla q - 2\kappa_{17} q \nabla \cdot \ddot{\tau} - \ddot{\tau} \cdot q \nabla \kappa_{18} - \kappa_{19} \ddot{\tau} \cdot \nabla j_f - \\
& - \kappa_{110} j_f \nabla \cdot \ddot{\tau} - \ddot{\tau} \cdot j_f \nabla \kappa_{111} + \kappa_{112} \tau \ddot{\tau} + \kappa_{113} q q + \\
& + \kappa_{114} j_f j_f + \kappa_{115} q j_f + \kappa_{116} \ddot{\tau} \cdot \ddot{\tau} \quad (3.13a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\lambda_4 \frac{d\tau}{dt} = & T^{-1} \nabla \cdot v + \kappa_{21} \tau - \kappa_{22} \nabla \cdot q - q \cdot \nabla \kappa_{23} - \kappa_{24} \nabla \cdot j_f - j_f \cdot \nabla \kappa_{25} \\
& - \kappa_{26} q \cdot \nabla \tau - \kappa_{27} \tau \nabla \cdot q - \tau q \cdot \nabla \kappa_{28} - \kappa_{29} j_f \cdot \nabla \tau - \\
& - \kappa_{210} \tau \nabla \cdot j_f - j_f \cdot \nabla \kappa_{211} + \kappa_{212} \tau^2 + \kappa_{213} q \cdot q + \kappa_{214} j_f \cdot j_f \\
& + \kappa_{215} q \cdot j_f + \kappa_{216} \ddot{\tau} \cdot \ddot{\tau} \quad (3.13b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\lambda_1 \frac{dq}{dt} = & \kappa_{31} \nabla T + \kappa_{32} \nabla \mu + q + \kappa_{33} j_f - \kappa_{34} \nabla \tau + \tau a_1 + \kappa_{35} \nabla \cdot \ddot{\tau} + \\
& + \ddot{\tau} \cdot a_2 + \kappa_{36} \nabla \phi + \kappa_{37} \tau \nabla \tau - \tau^2 a_3 - \kappa_{38} \ddot{\tau} \cdot (\nabla \cdot \ddot{\tau}) - \ddot{\tau} \cdot (\ddot{\tau} \cdot a_4) - \\
& - \kappa_{39} q \nabla \cdot q - \kappa_{310} q \cdot \nabla q - (q \cdot q) a_5 - \kappa_{311} q \nabla \cdot j_f - \kappa_{312} j_f \cdot \nabla q - \\
& - q(j_f \cdot a_6) - \kappa_{313} j_f \cdot \nabla j_f - (j_f \cdot j_f) a_7 + \kappa_{314} \tau q + \kappa_{315} \tau j_f + \\
& + \kappa_{316} \ddot{\tau} \cdot q + \kappa_{317} \ddot{\tau} \cdot j_f + \kappa_{318} j_f \nabla \cdot j_f - \kappa_{319} (\nabla \cdot q) j_f - \\
& - \kappa_{320} q \cdot \nabla j_f \quad (3.13c)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\lambda_2 \frac{dj_f}{dt} = & \kappa_{41} \nabla T + \kappa_{42} \nabla \mu + \kappa_{43} q + j_f - \kappa_{44} \nabla \tau + \tau a_8 + \kappa_{45} \nabla \cdot \ddot{\tau} + \\
& + \ddot{\tau} \cdot a_9 + \kappa_{46} \nabla \phi + \kappa_{47} \tau \nabla \tau - \tau^2 a_{10} - \kappa_{48} \ddot{\tau} \cdot (\nabla \cdot \ddot{\tau}) - \ddot{\tau} \cdot (\ddot{\tau} \cdot a_{11}) \\
& - \kappa_{49} q \nabla \cdot q - \kappa_{410} q \cdot \nabla q - (q \cdot q) a_{12} - \kappa_{411} q \nabla \cdot j_f - \kappa_{412} j_f \cdot \nabla q \\
& - q(j_f \cdot a_{13}) - \kappa_{413} j_f \cdot \nabla j_f - (j_f \cdot j_f) a_{14} + \kappa_{414} \tau q + \kappa_{415} \tau j_f \\
& + \kappa_{416} \ddot{\tau} \cdot q + \kappa_{417} \ddot{\tau} \cdot j_f + \kappa_{418} j_f \nabla \cdot j_f - \kappa_{419} (\nabla \cdot q) j_f - \\
& - \kappa_{420} q \cdot \nabla j_f \quad (3.13d)
\end{aligned}$$

donde μ es el potencial químico, el superíndice 0 indica la parte sin traza del tensor, los coeficientes fenomenológicos κ_{ij} y $\lambda_j > 0$ ($i=1$ hasta 4 y $j=1$ hasta 20) dependen de las variables conservadas del problema. Por otro

lado, para evitar expresiones demasiado largas hemos introducido los vectores a_i ($i=1$ hasta 14), cuya forma explícita, que puede ser consultada en del Río y López de Haro, (1991b), no es relevante para nuestro posterior análisis y por ello será omitida. Es importante resaltar que las ecs. (3.13) son de la forma Maxwell-Cattaneo-Vernotte y llevan implícita la idea de un tiempo de transmisión finito para las perturbaciones en el medio.

Consideremos ahora el problema de transporte simultáneo de calor y masa en un medio poroso, enfocando nuestra atención sobre j_f y q , para exhibir la compatibilidad entre la ley fenomenológica de Darcy-Brinkman y la TIE. Para este propósito, consideremos una escala de tiempo donde las variables rápidas han relajado y entonces $\lambda_1=0$. También supongamos que en el estado de no equilibrio que describiremos los términos de segundo orden o mayores pueden ser considerados despreciables. Además, impongamos la condición de que el tensor de esfuerzos efectivo obedezca una ecuación de Navier-Newton

$$\frac{\sigma}{T} = -2\nu\nabla^2 \hat{v} \quad (3.14a)$$

y

$$\tau = -\gamma \nabla \cdot v \quad (3.14b)$$

donde ν y γ son las viscosidades efectivas. Finalmente, también tomemos $a_1 = a_2 = a_8 = a_9 = 0$. Estas hipótesis no son requerimientos de la teoría, pero simplifican enormemente el tratamiento matemático. Así podemos desacoplar las ecuaciones para q y j_f en las ecs. (3.13c-d) y llegar a

$$q = \zeta_{11} \nabla T + \zeta_{12} \nabla \mu + \zeta_{13} \nabla (\gamma \nabla \cdot v) + \zeta_{14} \nabla \cdot (2\nu \nabla^2 \hat{v}) + \zeta_{15} \nabla \phi, \quad (3.15a)$$

$$j_f = \zeta_{21} \nabla T + \zeta_{22} \nabla \mu + \zeta_{23} \nabla (\gamma \nabla \cdot v) + \zeta_{24} \nabla \cdot (2\nu \nabla^2 \hat{v}) + \zeta_{25} \nabla \phi, \quad (3.15b)$$

donde los coeficientes ζ_{ij} pueden ser dados en términos de los κ 's, aunque la forma explícita tampoco se requiere para nuestros propósitos.

Al pedir consistencia con la TIL los coeficientes ζ_{11} , ζ_{12} , ζ_{15} , ζ_{21} , ζ_{22} y ζ_{25} pueden ser fácilmente identificados (del Río y López de Haro 1991b). Dado que $\mu = \mu(p, T)$, la ec. (3.15b) representa una generalización de la ley de Darcy-Brinkman bajo la consideración de situaciones no isotérmicas para fluidos compresibles. Luego el coeficiente ζ_{24} puede ser expresado en términos del coeficiente de Brinkman. Debemos señalar que la dependencia en la temperatura de la ley de Darcy-Brinkman generalizada permanece en ausencia de fuerzas externas, en contraste con los tratamientos normales

(ver por ejemplo Sen, 1987) donde usualmente se introduce la aproximación de Boussinesq. La ec. (3.15) es un resultado que no requiere imponer dicha aproximación.

En este momento estamos en condiciones de dar una interpretación al término de Brinkman, cuarto término de la ec. (3.15). La corrección proviene del acoplamiento del flujo de masa con el tensor de esfuerzos viscosos en la construcción de J , es decir en la descripción del estado de no equilibrio, y por lo tanto puede ser considerado como una contribución viscosa al transporte de fluido en un medio poroso. Esta observación justifica el por qué no aparece en la primera formulación al problema expuesto en la sección de la ecuación de Richards.

La corrección de Brinkman ha sido objetada desde la perspectiva del método del promedio volumétrico (Whitaker, 1986), pero otros autores (Kim y Russel, 1985; Rubinstein, 1986) tienen un punto de vista diferente y nuestra formulación concuerda con estos últimos. Por otro lado, sería interesante llevar a cabo un estudio numérico similar al hecho por Durlofsky y Brady (1987) para las ecuaciones (3.15), que proporcione información cuantitativa para el rango de validez de esta aproximación.

Para terminar con este capítulo consideraremos el transporte isotérmico de un fluido a través de un medio poroso tomando en cuenta algunos efectos de segundo orden. El objetivo es exhibir la compatibilidad entre la corrección de Forcheimer y la TIE. Nuevamente supondremos que la escala de tiempo es tal que $\lambda_1=0$, que el tensor de esfuerzos está dado por la ec. (3.14) y despreciaremos términos que contengan terceras derivadas espaciales; así la ec. (3.13d) se reduce a

$$\begin{aligned} \mathbf{v} = & \omega_1 \nabla \mu + \omega_2 \nabla \phi + \omega_3 \nabla (\gamma \nabla \cdot \mathbf{v}) + \omega_4 \nabla \cdot (2\nu \nabla \mathbf{v}) + P \rho_2 (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) \mathbf{a}_{14} + \\ & + (\mathbf{a}_8 / P \rho_2 + \omega_5 \mathbf{v}) \gamma \nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{a}_9 / P \rho_2 + \omega_6 \mathbf{v}) \cdot (2\nu \nabla \mathbf{v}), \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde hemos usado la definición de la velocidad baricéntrica para eliminar el flujo de masa \mathbf{j}_r y los nuevos coeficientes ω_i ($i=1$ a 6) dependen solo de las variables conservadas y de combinaciones con $P \rho_2$.

En la ec. (3.16) los primeros dos términos del lado derecho representan las contribuciones consideradas por Darcy; el tercero y cuarto representan las correcciones de Brinkman incluyendo la posibilidad de involucrar efectos de compresibilidad en el fluido y el quinto es precisamente la contribución de Forcheimer. Usualmente, las correcciones de Brinkman y Forcheimer son consideradas separadamente (Dullien, 1979), pero recientemente el uso de la

combinación de las dos correcciones ha permitido describir exitosamente el flujo de fluido en un sistema formado por capas porosas (Beckermann et al., 1988) y la convección natural en un medio poroso congelado (Chellaiah y Viskanta, 1990). En cuanto a los dos últimos términos no tenemos evidencia de que hayan sido considerados con anterioridad, pero dada la aproximación que hemos tomado nuestra formulación indica que podrían ser relevantes en la descripción del problema. En particular, quisiera mencionar que tanto el problema de Bekerman como el de Chellaiah pueden ser vistos desde la perspectiva desarrollada aquí y entonces, este análisis podría esclarecer el papel jugado por los dos últimos términos de la ec. (3.16).

En este punto es de interés analizar el origen termodinámico de las correcciones a la ley de Darcy en el caso isotérmico. Los términos de Brinkman tienen el mismo sentido físico que en la sección previa. Similarmente, la corrección de Forcheimer emerge de una contribución no lineal tanto en J como en las ecuaciones de estado generalizadas, como se observa en (2.9). Así, la fundamentación termodinámica saca a la luz la interpretación física de las dos correcciones a la ley de Darcy al mismo tiempo que indica el orden de aproximación en que deben ser consideradas. Un punto final que no debemos olvidar es que la ec. (3.16) debe ser consistente con la ecuación de balance de momentum.

A pesar de que los coeficientes de transporte ya incluyen explícitamente parámetros del medio poroso (cf. ec. 3.16) la descripción por el modelo de una mezcla binaria no es lo ideal. Sería deseable introducir la geometría del sistema en la microestructura a través de los parámetros efectivos. Esto ha sido logrado parcialmente con éxito con la técnica del promedio volumétrico de Whitaker (1986). Como este método sólo ha sido utilizado para la descripción de sistemas gobernados por ecuaciones parabólicas, creemos que es conveniente analizar primeramente un sistema donde las ecuaciones hiperbólicas sean comúnmente utilizadas. Por esto último, dejaremos por el momento el tratamiento del transporte de un fluido en un MP para adentrarnos en la adecuación de la TPV a problemas hiperbólicos.

Capítulo IV

LA TÉCNICA DEL PROMEDIO VOLUMÉTRICO Y

ECUACIONES DE TRANSPORTE HIPERBÓLICAS

En este capítulo utilizaremos la TPV para describir el transporte de ondas electromagnéticas en un medio compuesto, con el objeto de analizar su aplicabilidad a problemas descritos con ecuaciones hiperbólicas.

Además, el interés por el estudio de los fenómenos de transporte en medios porosos no se restringe al flujo de fluidos sino que se ha extendido a otros problemas tales como el estudio del transporte de ondas electromagnéticas y de las propiedades eléctricas de medios compuestos (por ejemplo: Bergman, 1978, 1980, 1981; Martina, 1988a, b; Felderhof, 1989; Barrera, 1988, 1989). Este creciente interés en el estudio de estos materiales radica tanto en sus aplicaciones como en la comprensión básica de su complejidad, ya que por ejemplo, en estos sistemas la función dieléctrica tiene un comportamiento que no está bien entendido. Basta mencionar que en algunos casos esta respuesta se incrementa en varios órdenes de magnitud con respecto a las funciones dieléctricas de los materiales componentes (Martina, 1988b).

De igual forma a como lo hicimos en el capítulo anterior, en esta parte describiremos brevemente algunos trabajos previos para que sirvan como referencia al uso de la TPV para la descripción de fenómenos electrodinámicos.

Sección 1. Función Dieléctrica Efectiva.

Barrera y colaboradores (1987, 1988) parten de la definición de función dieléctrica efectiva

$$\mathbf{D} = \overset{\circ}{\epsilon} \mathbf{E} \quad (4.1)$$

con \mathbf{D} y \mathbf{E} los vectores promedios de desplazamiento y del campo eléctrico, respectivamente, para analizar el problema de la función dieléctrica efectiva en medios compuestos. El subíndice \circ en la ec. (4.1) significa que esta definición de la función dieléctrica efectiva proviene de consideraciones netamente electrodinámicas. La definición de promedio es la

siguiente:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3r' \hat{\epsilon}_0^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t-t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'). \quad (4.2)$$

Con esta definición realizan un análisis estadístico de las contribuciones del campo local al campo promedio obteniendo primeramente una solución formal para sistemas con fluctuaciones espaciales (Mochán y Barrera, 1985) y posteriormente una polarizabilidad renormalizada (Barrera et al, 1988). El proceder en este último trabajo es muy similar al utilizado por Kim y Russell (1985) para obtener una permeabilidad renormalizada. La expresión que obtienen para la función dieléctrica efectiva $\bar{\epsilon}_0^*$ en un medio compuesto por esferas conductoras de radio a inmersas en una matriz dieléctrica caracterizada por ϵ_β es

$$(\bar{\epsilon}_0^* - \epsilon_\beta) \{\bar{\epsilon}_0^* + 2\epsilon_\beta\}^{-1} = c\alpha^* a^{-3} \quad (4.3)$$

donde f_σ es la fracción de volumen ocupado por las esferas y α^* es la polarizabilidad renormalizada que cumple con la expresión:

$$\alpha^* = 2a^3 \{ 1 - \sqrt{1 - c_\sigma (a^{-3}\alpha)^2} \} (c_\sigma \alpha)^{-1}. \quad (4.4)$$

donde α es la polarizabilidad del dieléctrico y c_σ es la fracción de llenado definida por

$$c_\sigma = 3c \int_0^\infty \chi^{(2)}(2aX) X^4 dX, \quad (4.5)$$

donde $\chi^{(2)}$ es la función de correlación de dos partículas. La ec. (4.3) es una ecuación del tipo de Claussius-Mossoti para la función dieléctrica efectiva en términos de una polarizabilidad renormalizada, y de parámetros del medio huésped como la fracción de llenado.

Con otra metodología, pero también desde un punto de vista electrodinámico, están los trabajos de Bergman (1978, 1980, 1990), donde a través de promediar la energía eléctrica

$$(\bar{\epsilon}_0^* \mathbf{E}_0)^2 = V^{-1} \int \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}^2(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.6)$$

con

$$\mathbf{E}_0 = V^{-1} \int \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.7)$$

y suponiendo un campo eléctrico irrotacional, utiliza $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ para evaluar la ec. (4.6). Con ello obtiene cotas para los valores de la función dieléctrica efectiva. En particular, para un sistema bidimensional de dos componentes donde las funciones dieléctricas son $\epsilon_\beta < \epsilon_\sigma$ y una composición $f^\beta + f^\sigma = 1$, donde β y σ señalan a los componentes, este autor encuentra que

$$\epsilon_\beta + f^\sigma / \{1 / (\epsilon_\sigma - \epsilon_\beta) + f^\beta / (2\epsilon_\beta)\} < \epsilon_e < \epsilon_\sigma + f^\beta / \{1 / (\epsilon_\beta - \epsilon_\sigma) + f^\sigma / (2\epsilon_\sigma)\}. \quad (4.8)$$

Cabe mencionar que en este artículo Bergman trabaja directamente con el potencial eléctrico en lugar del campo eléctrico, como haremos nosotros también posteriormente.

Existen en la literatura dos resultados exactos para un sistema de placas paralelas, ya sean éstas orientadas en forma perpendicular o paralela al vector de onda de la radiación, a saber

$$\epsilon_e^{-1} = \epsilon_\beta^{-1} f^\beta + \epsilon_\sigma^{-1} f^\sigma \quad (4.9)$$

y

$$\epsilon_e = \epsilon_\beta f^\beta + \epsilon_\sigma f^\sigma. \quad (4.10)$$

La primera expresión es para la función dieléctrica de un sistema formado por placas paralelas perpendiculares a la onda y (4.10) es para el caso donde las placas coinciden en dirección con la propagación de las ondas.

En este capítulo abordaremos el problema de obtener un coeficiente de transporte efectivo, pero desde una perspectiva de la teoría de transporte. Esta descripción se hará con la consideración de medio efectivo o modelo de una sola ecuación, usando para ello la TPV y obteniendo un coeficiente de transporte efectivo, en este caso la velocidad de propagación de la onda electromagnética. En la aproximación comúnmente usada en un dieléctrico, esta velocidad de propagación de la onda electromagnética se relaciona directamente con la función dieléctrica.

Sección 2. Ecuación de Onda Efectiva para un Medio Compuesto.

La ecuación de transporte para las ondas electromagnéticas se puede deducir de las ecuaciones de Maxwell (Jackson, 1975), obteniéndose una ecuación de onda para los campos. En el caso de dieléctricos, al tratar de promediar estas ecuaciones con la TPV se llega a un punto donde se requiere la

derivada de los campos en la interfase, y es precisamente en la frontera entre los compuestos donde existe una discontinuidad en los campos. Por esta razón trabajaremos con el potencial eléctrico.

Escogemos los potenciales electromagnéticos como

$$\mathbf{E} = -\nabla\psi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (4.11)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.12)$$

y suponiendo la norma de Lorentz

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = -c^2 \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (4.13)$$

se puede deducir la ecuación de onda para el potencial eléctrico

$$c^2 \nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (4.14)$$

Supondremos que el transporte de ondas electromagnéticas está totalmente descrito por la ecuación para el potencial eléctrico, es decir, $\epsilon \propto c^2$. La ec. (4.14) es precisamente del tipo donde el TPV no ha sido usado y que es de interés para nosotros.

Entonces, podemos formular el problema a tratar de la siguiente manera: desarrollaremos una ecuación para un potencial eléctrico efectivo $\bar{\psi}$ en un medio compuesto con microestructura similar a la fig. (1.2), donde en cada componente se tiene una ecuación de transporte de la forma

$$c_1^2 \nabla^2 \psi^1 = \frac{\partial^2 \psi^1}{\partial t^2} \quad (4.15)$$

con $i(=\beta, \sigma)$ indicando la componente a la que pertenece tanto el potencial como el coeficiente de transporte c_1 . El problema se cierra cuando se introducen las condiciones a la frontera como

$$\begin{aligned} \psi^\beta &= \psi^\sigma \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \psi^\beta &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \psi^\sigma \end{aligned} \quad (4.16)$$

en la interfase.

Las condiciones sobre el tiempo será introducidas al proponer una interacción con una onda monocromática y las condiciones de frontera

macroscópicas se suponen conocidas y bien especificadas.

La ecuación que conseguiremos al promediar las ecuaciones (4.15), permitirá también encontrar la expresión para la velocidad efectiva \bar{c} .

Definamos un potencial promedio $\langle \varphi^1 \rangle$ como en el capítulo I (ec. 1.6) y definamos las desviaciones macroscópicas

$$\hat{\varphi}^1 = \langle \varphi^1 \rangle - \bar{\varphi} \quad (4.17)$$

y las desviaciones microscópicas

$$\tilde{\varphi}^1 = \langle \varphi^1 \rangle - \varphi^1 \quad (4.18)$$

donde se ha definido el potencial efectivo $\bar{\varphi}$ como

$$\bar{\varphi} = f^\beta \langle \varphi^\beta \rangle^\beta + f^\sigma \langle \varphi^\sigma \rangle^\sigma. \quad (4.19)$$

Con esto deduciremos una ecuación de un solo componente para el potencial efectivo $\bar{\varphi}$ al promediar la ec. (4.15) y usar las ecs. (1.33) y (4.18). El resultado es

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle \varphi^\beta \rangle = c_\beta^2 \nabla^2 \langle \varphi^\beta \rangle^\beta + c_\beta^2 V^{-1} \nabla \cdot \int n_{\beta\sigma} \tilde{\varphi}^\beta da + c_\beta^2 V^{-1} \int n_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{\varphi}^\beta da \quad (4.20)$$

donde hemos usado (Whitaker, 1986)

$$V^{-1} \int n_{ij} da = -\nabla f^i. \quad (4.21)$$

Para la componente σ tenemos una ecuación similar y al sumarla con (4.21) se llega a

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{\varphi} = & \left(f^\beta c_\beta^2 + f^\sigma c_\sigma^2 \right) \nabla^2 \bar{\varphi} + c_\beta^2 V^{-1} \int n_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{\varphi}^\beta da + c_\sigma^2 V^{-1} \int n_{\sigma\beta} \cdot \nabla \tilde{\varphi}^\sigma da + \\ & + c_\beta^2 V^{-1} \nabla \cdot \int n_{\beta\sigma} \tilde{\varphi}^\beta da + c_\sigma^2 V^{-1} \nabla \cdot \int n_{\sigma\beta} \tilde{\varphi}^\sigma da + \\ & + \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} \hat{\varphi}^\beta - c_\beta^2 \nabla^2 \hat{\varphi}^\beta + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \hat{\varphi}^\sigma - c_\sigma^2 \nabla^2 \hat{\varphi}^\sigma \right]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

En este momento, podemos introducir la ecuación constitutiva para las desviaciones microscópicas

$$\bar{\varphi}^1 = \mathbf{g}^1 \cdot \nabla \bar{\varphi}. \quad (4.23)$$

Podemos justificar heurísticamente esta suposición, ya que queremos que la descripción del sistema sea la de una ecuación de onda para el potencial efectivo $\bar{\varphi}$ y esto se logra con (4.23) al proponer que las desviaciones microscópicas son producidas por el campo eléctrico efectivo y un vector de \mathbf{g}^1 asociado al mejor condensador local que reproduce la interacción del potencial externo con la microestructura. Este vector depende de la respuesta dieléctrica de los componentes y de la geometría del medio, es decir, estaremos asociando un condensador orientado en la dirección \mathbf{g}^1 y con una separación $|\mathbf{g}^1|$ entre las placas a la región del volumen promediante. Este vector emanará de la ecuación en la microestructura y transmitirá la información de la interacción potencial eléctrico microestructura al coeficiente de transporte efectivo, en este caso la velocidad de propagación.

Para poder llegar a una ecuación para $\bar{\varphi}$ es conveniente suponer que las variaciones macroscópicas son pequeñas, lo que es consistente con una teoría de medio efectivo donde las desviaciones macroscópicas deben ser pequeñas respecto a los términos restantes de la ec. (4.22). Esto implicará que el problema de transporte que se describe no sea arbitrario y de aquí emergerán las condiciones para los sistemas que pueden ser descritos con esta aproximación (Ochoa, 1991b).

Por otro lado, al sustituir (4.23) en (4.22) nos queda

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial t^2} = \left(f^\beta c_\beta^2 + f^\sigma c_\sigma^2 \right) \nabla^2 \bar{\varphi} + \nabla \bar{\varphi} \cdot \left(c_\beta^2 V^{-1} \int n_{\beta\sigma} \mathbf{g}^\beta da + c_\sigma^2 V^{-1} \int n_{\sigma\beta} \mathbf{g}^\sigma da \right) + \nabla^2 \bar{\varphi} \cdot \left(c_\beta^2 V^{-1} \int n_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{g}^\beta da + c_\sigma^2 V^{-1} \int n_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{g}^\sigma da \right) \quad (4.24)$$

donde se usaron las condiciones

$$\nabla \bar{\varphi} \cdot c_i^2 V^{-1} \int n_{ij} \mathbf{g}^j da \gg \nabla \bar{\varphi} \cdot c_i^2 V^{-1} \int n_{ij} \cdot \nabla \mathbf{g}^j da \quad (4.25a)$$

y

$$\nabla^2 \bar{\varphi} \cdot c_i^2 V^{-1} \int n_{ij} \cdot \mathbf{g}^j da \gg \nabla \bar{\varphi} \cdot c_i^2 V^{-1} \nabla \cdot \int n_{ij} \mathbf{g}^j da \quad (4.25b)$$

que se cumplen cuando

$$\frac{|\Delta \mathbf{g}^1|}{|\mathbf{g}^1|} \ll \frac{1}{1} \ll 1 \quad (4.26)$$

en la microestructura, con l_1 la longitud característica de las inhomogeneidades en la microestructura. Es decir, las contribuciones de las inhomogeneidades en el campo promedio son más importantes que las inhomogeneidades de \mathbf{g}^1 en la microestructura. La condición sobre \mathbf{g}^1 es equivalente a considerar onda larga con respecto a las dimensiones de la microestructura. Esta restricción, como era de esperarse, es la fundamental para obtener una ecuación de medio efectivo. Debemos anotar que si no se cumple la condición (4.26) no podemos llegar a una ecuación de medio efectivo.

Finalmente la ec. (4.24) se puede escribir como

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial t^2} = \left((f^\beta c_\beta^2 + f^\sigma c_\sigma^2) \mathbb{1} + \mathbb{D}^\beta + \mathbb{D}^\sigma \right) : \nabla \nabla \bar{\varphi} \quad (4.27)$$

donde $\mathbb{1}$ es el tensor unitario y el tensor \mathbb{D}^1 es de la forma

$$\mathbb{D}^1 = c_1^2 V^{-1} \left(\int n_{1j} \mathbf{g}^1 da + \int n_{1j} \cdot \mathbf{g}^1 da \right) \quad (4.28)$$

y la velocidad efectiva de propagación esta implícita en el tensor

$$\mathbb{C} = \left((f^\beta c_\beta^2 + f^\sigma c_\sigma^2) \mathbb{1} + \mathbb{D}^\beta + \mathbb{D}^\sigma \right). \quad (4.29)$$

Observemos que esta expresión se reduce a (4.9) cuando los \mathbb{D}^1 son despreciables.

Notémos una propiedad importante del método, si en lugar de promediar la ec. (4.15) hubiéramos promediado

$$\nabla^2 \varphi^1 = c_1^{-2} \frac{\partial^2 \varphi^1}{\partial t^2} \quad (4.30)$$

llegaríamos esencialmente por el mismo procedimiento a

$$\mathbb{C}^{-1} = \left((f^\beta c_\beta^{-2} + f^\sigma c_\sigma^{-2}) \mathbb{1} + \mathbb{D}_p^\beta + \mathbb{D}_p^\sigma \right). \quad (4.31)$$

donde los \mathbb{D}_p^1 difieren de los \mathbb{D}^1 por un factor c^2 . La ec. (4.31) en el caso donde los \mathbb{D}_p^1 son despreciables es la esperada para el problema de placas paralelas al vector de propagación de la onda electromagnética. Por lo tanto, esta forma de proceder involucra los dos límites que buscamos. El

problema que se busca resolver es donde las inhomogeneidades espaciales influyen de manera significativa. Por esta razón en el resto del trabajo solamente discutiremos los resultados para la ec.(4.29).

Como señalamos anteriormente, para que el problema esté totalmente determinado, se necesita una ecuación para \mathbf{g}^1 en la microestructura, que deberá ser introducida en la ec.(4.28). Esto se puede conseguir si en la ec. (4.15) sustituimos la ec. (4.18) para obtener

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle \varphi^\beta \rangle - c_\beta^{-2} \nabla^2 \langle \varphi^\beta \rangle = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\varphi}^\beta - c_\beta^{-2} \nabla^2 \tilde{\varphi}^\beta \quad (4.32)$$

lo que, como lo indicamos en el primer capítulo, al promediar nos lleva a

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle \varphi^\beta \rangle - c_\beta^{-2} \nabla^2 \langle \varphi^\beta \rangle = c_\beta^{-2} V^{-1} \nabla \cdot \int \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{\varphi}^\beta da + c_\beta^{-2} V^{-1} \int \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{\varphi}^\beta da . \quad (4.33)$$

Además aquí hemos usado que el promedio volumétrico es idempotente, lo cual solo es válido si $L \gg 1$ (Crapiste et al., 1986; Mochán et al. 1985). Sustituyendo las ecs.(4.22) y (4.32) en la ec.(4.33) obtenemos

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\varphi}^\beta - c_\beta^{-2} \nabla^2 \tilde{\varphi}^\beta = c_\beta^{-2} V^{-1} \int \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{\varphi}^\beta da \quad (4.34)$$

que al introducir la ecuación constitutiva para las desviaciones microscópicas (4.23) se transforma en

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{g}^1 - c_\beta^{-2} \nabla^2 \mathbf{g}^1 - c_\beta^{-2} V^{-1} \int \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{g}^1 da = 0 \quad (4.35)$$

En la aproximación $l \gg 1$, se puede considerar

$$\nabla^2 \mathbf{g}^1 \gg V^{-1} \int \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{g}^1 da() \quad (4.36)$$

y por lo tanto la ec. (4.35) se reduce a

$$c_1^2 \nabla^2 \mathbf{g}^1 = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{g}^1. \quad (4.37)$$

Aquí cabe mencionar que este resultado se debe a que en la microestructura las variaciones de los vectores \mathbf{g}^1 son de la misma magnitud tanto en el tiempo como en el espacio para el problema electromagnético, como puede

verse de una sencilla estimación de los términos de (4.35): para que los términos que involucran a las segundas derivadas temporales y aquellos del laplaciano sean del mismo orden, se requiere que $c^2 l^2 \approx t_m^2$ con t_m el tiempo característico de los cambios en la microestructura y l la longitud característica de los granos en la microestructura, lo que es claramente cierto para este problema. Esto significa que en este caso debemos quedarnos con la ecuación de onda completa, mientras que en las aplicaciones a fenómenos de transporte de fluidos en medios porosos la parte temporal en la ecuación para la microestructura es despreciable comparada con los dos términos espaciales en (4.35) (Ochoa, 1991; Whitaker, 1991).

El problema para \mathbf{g}^i está completamente determinado con las condiciones de frontera derivadas directamente de (4.16), a saber

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{g}^\beta &= \mathbf{g}^\sigma \\ \epsilon_\beta (\mathbb{1} + \nabla \mathbf{g}^\beta) &= \epsilon_\sigma (\mathbb{1} + \nabla \mathbf{g}^\sigma) \end{aligned} \right\} \quad (4.38)$$

en la frontera entre β y σ , donde hemos despreciado nuevamente a las desviaciones macroscópicas y ϵ_i ($i=\beta, \sigma$) es la función dieléctrica del material puro.

En cuanto a las condiciones iniciales también serán resueltas con la imposición de una onda monocromática incidente sobre el medio.

En este punto conviene hacer algunos comentarios. La ec. (4.27) es la ecuación de transporte para el potencial eléctrico efectivo, donde como era de esperarse tenemos un coeficiente de transporte tensorial para medios que son esencialmente inhomogéneos. La información de la microestructura y propiedades eléctricas de las componentes está incluida tanto en el promedio mismo como en la solución de la ecuación de onda vectorial en la microgeometría específica que se proponga para el medio compuesto. Hemos modificado el problema de la solución de dos ecuaciones de transporte acopladas y no separables (4.15), cuyo dominio es la compleja microestructura del compuesto, por tres ecuaciones de transporte acopladas (pero separables) de diferente orden tensorial, cuyos rangos de operación son diferentes, en la microestructura las dos ecs.(4.37) y en el problema macroscópico la ec.(4.27). El acoplamiento entre las ecuaciones de diferentes dominios se da en términos del coeficiente \mathbb{C} de transporte efectivo para la ecuación macroscópica. Por otro lado, la aproximación

(4.36) es necesaria para obtener la ecuación de un solo componente (4.27). Si esta aproximación no fuera considerada, entonces un término proporcional al campo eléctrico efectivo aparecería como relajación en la ecuación de onda para el potencial eléctrico efectivo (4.27).

Por otro lado, si la condición (4.26) no es satisfecha entonces la ecuación para el potencial efectivo sería de la forma

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial t^2} = \mathbb{C} \cdot \nabla \nabla \bar{\varphi} + \mathbb{S} \cdot \nabla \bar{\varphi} , \quad (4.39)$$

ecuación que también describiría un proceso donde la microestructura es pequeña comparada con la longitud de onda, pero no exactamente el límite infinito para ella.

Desde el punto de vista formal el problema ha sido resuelto. La aplicación específica depende de la estructura representativa que se proponga para la microestructura. Esta generalmente se propone periódica en la TPV, hipótesis que por conveniencia también manejaremos. Así, en la próxima sección describiremos un medio compuesto formado por placas uniformes de materiales dieléctricos diferentes de igual espesor.

Sección 3. Velocidad de Propagación para Ondas Electromagnéticas en un Material Estratificado.

El sistema más sencillo para estudiar la propagación de ondas electromagnéticas en materiales compuestos es aquel formado por capas alternadas de igual espesor de diferentes materiales dieléctricos, como se ilustra en la figura 4.1. El espesor de las capas es l y su orientación es tal que su vector normal es $\mathbf{n}=(1,0)$. Este problema se escoge por tener una solución exacta (Bergman, 1978; Mochán et al. 1985) contra la cual comparar. Como se verá, también encontraremos una solución analítica para la corrección.

En este caso se puede formular el problema en coordenadas cartesianas en dos dimensiones y las condiciones a la frontera (4.38) se reducen a:

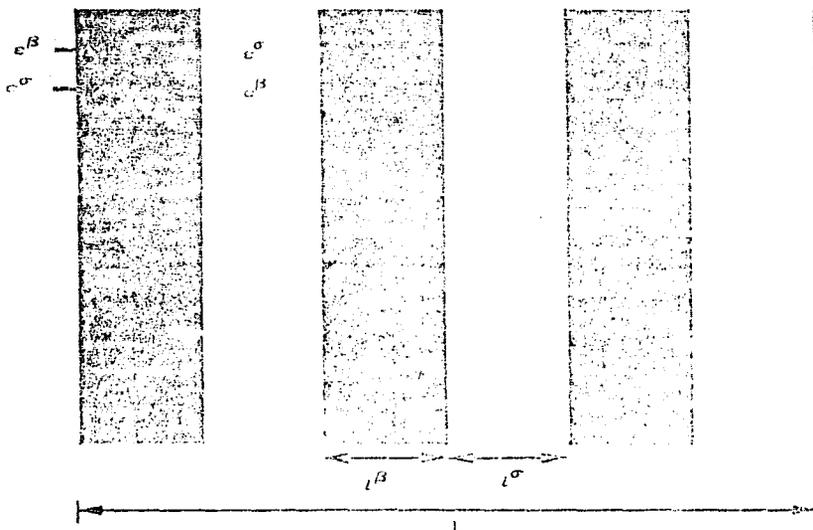


Figura 4.1. En esta figura se representa la celda unitaria que se resolverá para el problema de propagación de ondas electromagnéticas en un medio compuesto con l la longitud del volumen promedio y $l^{\beta} = l^{\sigma} = l$ la longitud entre las placas.

$$g_x^\beta = g_x^\sigma$$

$$g_y^\beta = g_y^\sigma$$

$$\epsilon_\beta (1 + \frac{\partial}{\partial x} g_x^\beta) = \epsilon_\sigma (1 + \frac{\partial}{\partial x} g_x^\sigma)$$

(4.40)

$$\epsilon_\beta (1 + \frac{\partial}{\partial y} g_y^\beta) = \epsilon_\sigma (1 + \frac{\partial}{\partial y} g_y^\sigma)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} g_y^\beta = \frac{\partial}{\partial x} g_y^\sigma$$

$$\frac{\partial}{\partial y} g_x^\beta = \frac{\partial}{\partial y} g_x^\sigma$$

en la frontera entre β y σ .

Propongamos que la solución al problema sea una onda polarizada y monocromática con frecuencia ω incidiendo en forma normal a las placas. Esto implicaría que solamente tendríamos un vector g^1 en la dirección x

$$g^1 = F^1(x) \exp[i\omega t] \quad (4.41)$$

y por lo tanto tenemos que determinar las ecuaciones para $F^1(x)$. Al sustituir (4.41) en (4.37) nos queda

$$\frac{d^2}{dx^2} F^1 = -\omega^2 F^1 / c^2 \quad (4.42)$$

cuya solución es de la forma

$$F^1(x) = G^1 \cos(k^1 x) + H^1 \sin(k^1 x) \quad (4.43)$$

donde k^1 cumple con $k^1 = \omega/c^1$ y las G 's y H 's deben ser tales que satisfagan las condiciones de frontera (4.40) en $x = (-l, 0$ y $l)$. Para satisfacer la condición de periodicidad, imponemos un ciclo igualando los valores de las funciones en los dos extremos. Así el sistema a resolver es

$$G^\beta \cos(-k^\beta l) + H^\beta \sin(-k^\beta l) = G^\sigma \cos(k^\sigma l) + H^\sigma \sin(k^\sigma l) \quad (4.44a)$$

$$G^\beta = G^\sigma \quad (4.44b)$$

$$\epsilon^\beta (1 - k^\beta G^\beta \sin(-k^\beta l) + k^\beta H^\beta \cos(-k^\beta l)) = \epsilon^\sigma (1 - k^\sigma G^\sigma \sin(k^\sigma l) + k^\sigma H^\sigma \cos(k^\sigma l)) \quad (4.44c)$$

$$\epsilon^\beta(1 + k^\beta H^\beta) = \epsilon^\sigma(1 + k^\sigma H^\sigma) \quad (4.44d)$$

Este sistema tiene solución ya que su determinante es

$$\epsilon^\beta k^\beta \epsilon^\sigma k^\sigma (\cos([k^\beta + k^\sigma]l) + 2)$$

En realidad en el sistema (4.44) haría falta introducir la parte temporal, pero, como muestra un desarrollo algebraico de estas ecuaciones, los coeficientes G's y H's en forma consistente no dependen del tiempo y así por simplicidad en la notación no hemos incluido estos términos en las ecuaciones a resolver.

Dadas las condiciones impuestas es fácil ver que la corrección (4.28) se transforma en

$$D_{xx} = 2l^{-1} \left(c_\beta^2 (F^\beta(-l) - F^\beta(0)) + c_\sigma^2 (F^\sigma(0) - F^\sigma(l)) \right) \quad (4.45a)$$

$$D_{yy} = l^{-1} \left(c_\beta^2 (F^\beta(-l) - F^\beta(0)) + c_\sigma^2 (F^\sigma(0) - F^\sigma(l)) \right) \quad (4.45b)$$

Con $l=2nl$, donde n es el número de placas en el volumen promediante.

Para estudiar la importancia de las diferentes correcciones al coeficiente de transporte efectivo, se evaluaron numéricamente los D_{ij} dados en las ecs. (4.45) variando los valores de los parámetros ω , ϵ^1 , c^1 , n y l, en los siguientes intervalos

$$\omega \in [10^{-7}, 10^{13}]$$

$$\epsilon^\beta / \epsilon^\sigma \in [2, 100]$$

$$c^\beta / c^\sigma \in [4, 1000]$$

$$n \in [2, 500], \text{ pero conservando } l < c/\omega.$$

$$l \in [10^{-9}, 10^{-7}]$$

considerando siempre a $f^1=0.5$ y a $c^\beta / c^\sigma = \sqrt{\epsilon^\sigma / \epsilon^\beta}$.

En todas las condiciones que estudiamos encontramos que el valor de los D_{ij} es totalmente despreciable comparado con el valor promedio. Los resultados para los D_{ij} son, cuando muy grandes, 10^8 veces más pequeños que el valor de los primeros dos términos en la expresión para C (4.29). Dado que en la solución numérica se manejan números extremadamente pequeños y se calculan senos y cosenos de ellos, consideramos que recuperamos el resultado exacto

para C. En este sentido, podemos decir que se valida la TPV para el problema electromagnético y por ende para problemas de transporte con ecuaciones hiperbólicas. De esta forma creemos que será útil también en el marco de la TIE. Esta discusión será retomada en las conclusiones finales del trabajo que presentaremos a continuación.

CONCLUSIONES

No obstante que en los capítulos anteriores se ha presentado una discusión detallada de los resultados obtenidos, en esta última parte deseamos resaltar algunas de las contribuciones más importantes de este trabajo.

En primer lugar, los resultados de los capítulos II y III claramente indican que la TIE es un marco adecuado para describir los fenómenos de transporte en un MP. En particular, al usar la formulación variacional hemos obtenido las ecuaciones formalmente exactas de evolución temporal para los flujos del sistema, con lo cual los efectos de inercia están incluidos de manera natural. Evidentemente, dado el carácter fenomenológico de la TIE, estas ecuaciones contienen expresiones desconocidas tanto para las ecuaciones de estado generalizadas como para los escalares involucrados en la construcción de los tensores de diverso orden de la teoría de acuerdo con los teoremas de representación. Estas expresiones pueden determinarse bien sea experimentalmente, o a partir de un modelo microscópico, similarmente a lo que sucede en la metodología tradicional de la TIE. Si se desea recuperar los resultados obtenidos con esta metodología (del Río y López de Haro, 1990b, 1991a, 1991b) se pueden desarrollar las cantidades desconocidas en serie de Taylor y truncar los desarrollos al orden adecuado. La ventaja indudable del enfoque variacional, que abre nuevas perspectivas para la TIE, es que al tener las ecuaciones formalmente exactas para la evolución temporal de las variables no conservadas, se pueden proponer expresiones para las cantidades fenomenológicas indeterminadas (incluyendo formas no analíticas) que aparecen en dichas ecuaciones. Si bien es cierto que en principio podría hacerse algo similar con la metodología tradicional, dado que habría que trabajar a nivel de la ecuación de Gibbs generalizada, el cálculo sería más complicado.

Respecto al problema del flujo de agua en suelos, debe mencionarse que, al deducir la ecuación exacta de evolución temporal para el flujo volumétrico en el capítulo II (ec. 2.9), se obtiene un término con la estructura de la corrección de Forcheimer. Es interesante hacer notar que para el modelo de mezcla binaria, considerado en el capítulo III, se obtiene una contribución similar (cf. ec. A.1), lo que sugiere que esta corrección es independiente de la existencia de efectos térmicos o viscosos. Al realizar un desarrollo de la ecuación para el flujo volumétrico a primer orden se encuentra la ecuación generalizada de

Richards para el potencial de agua (del Río y López de Haro, 1991a), que obviamente incluye la inercia del sistema.

En el caso del transporte de calor en un conductor poroso rígido de porosidad efectiva cero, se propusieron expresiones para las cuatro cantidades fenomenológicas desconocidas y con ellas se obtuvieron por un lado, una ecuación de relajación para el flujo de calor (ec. 3.9) y por el otro, una ecuación hiperbólica para la distribución de temperaturas (ec. 3.10), con lo cual se encuentra que la transmisión de calor en este caso particular de MP es ondulatoria y con una velocidad de propagación bien definida.

En cuanto a los problemas de transporte de masa, momentum y energía en un MP modelado como una mezcla binaria considerados en el capítulo III, se demostró la compatibilidad entre las correcciones propuestas por Brinkman y Forcheimer a la ley de Darcy y la TIE que se mencionó anteriormente. Por una parte se exhibió el origen físico de las correcciones y por otra se obtuvieron acoplamientos y términos adicionales en las correcciones a la ley de Darcy cuya importancia no puede ser determinada por la teoría, pero que ciertamente deben ser analizados con más detalle, sobre todo al tratar de ajustar resultados experimentales.

En lo que concierne a la posible utilización de la TPV en el ámbito de la TIE para el estudio del transporte en medios inhomogéneos e incluir modelos más sofisticados que incorporen los efectos de la microestructura, debemos comentar que este proceso requiere de dos pasos. En primer lugar es necesario establecer la forma de operación de la TPV para ecuaciones de transporte de tipo hiperbólico; y en segundo lugar tener información sobre todos los parámetros fenomenológicos de los componentes individuales involucrados en el modelo del sistema. En este trabajo, consideramos que el primer paso ha sido dado, ya que como se mostró en el capítulo IV, al tratar el problema de la propagación de ondas electromagnéticas en un medio compuesto con la TPV se recuperaron los resultados conocidos para los casos que tienen solución exacta. Sin embargo, el segundo paso no es posible realizarlo en este momento pues, aún en el caso más simple de transporte de agua en suelos descrito por la ecuación generalizada de Richards (2.11), no se cuenta con la información completa al no conocerse el tiempo de relajación o la velocidad de propagación de las perturbaciones del potencial de agua en el medio.

Finalmente, aunque las principales contribuciones de este trabajo se refieren al estudio teórico de problemas de transporte en medios porosos,

es necesario enfatizar que paralelamente también se han hecho aportaciones importantes al desarrollo y consolidación de la TIE. Por una parte, el incrementar el número de sistemas cuyos estados de no equilibrio pueden ser descritos por esta teoría la fortalece. Y por otra hemos presentado una nueva funcional para la formulación variacional de la TIE, con la cual, por primera vez, se logran incluir las inhomogeneidades de las variables no conservadas en las ecuaciones de evolución temporal para dichas variables. Un aspecto que conviene señalar respecto a esta nueva funcional es que el principio variacional relacionado con ella podría enmarcarse en la línea generada por el trabajo de Onsager (1931).

En cuanto a las perspectivas del trabajo, creemos que son varios los caminos a seguir. Por una parte debe ser claro que al haber establecido a la TIE como el marco termodinámico apropiado para la descripción de fenómenos de transporte en medios porosos, podrían considerarse dentro de este mismo marco modelos más sofisticados que los empleados aquí (por ejemplo incluyendo más de una fase fluida en el sistema) o problemas de transporte distintos. Adicionalmente, a la luz de los resultados aquí obtenidos, sería interesante analizar los datos experimentales que han sido interpretados utilizando las correcciones de Brinkman y Forcheimer a la ley de Darcy, considerando las nuevas correcciones que son compatibles con la TIE.

Por otra parte, es evidente que algunos de los coeficientes fenomenológicos que surgen de la formulación con la TIE pueden ser identificados con coeficientes de transporte conocidos, mientras que para otros se requiere de mediciones experimentales o de alguna forma de modelación. En particular, en el caso de transporte isotérmico de un fluido no viscoso en un MP el único parámetro desconocido es el tiempo de relajación del flujo volumétrico, lo que no permite la aplicación de la ecuación de Richards generalizada a problemas prácticos. En este sentido, como una complementación natural del estudio aquí iniciado se ha diseñado un dispositivo experimental para medir la velocidad de propagación de las perturbaciones en el flujo de aire a través de un filtro doméstico de agua, problema en el que trabajamos actualmente. Con ello se pretende obtener a partir de la medición experimental el valor de este tiempo de relajación en un problema concreto.

Siguiendo con esta línea de ideas, y una vez que se haya desarrollado la técnica experimental para determinar los tiempos de relajación efectivos, si se considerara un modelo de dos fases donde una de ellas (el sólido)

tiene microestructura definida, sería posible inferir teóricamente el orden de magnitud del tiempo de relajación del flujo de masa de la otra fase (el fluido) fuera del medio. El procedimiento sería utilizar los resultados de la TIE para el modelo de mezcla binaria (ya que estos son válidos independientemente de la microestructura del sólido) para el transporte isotérmico de un fluido no viscoso y posteriormente aplicar la TPV pero con una filosofía distinta, es decir, la de obtener el valor del parámetro relevante de una de las fases a partir del valor del parámetro efectivo.

Respecto a la TPV, al analizar el problema de transporte de ondas electromagnéticas, únicamente se consideró el límite de onda larga. Sin embargo puede conjeturarse que la misma técnica puede ser utilizada para el mismo problema en el caso de longitudes de onda no tan grandes. A la luz de la ec. (4.39), la TPV conduce a una forma diferente de la descrita por la ecuación de onda simple para el transporte electromagnético en el compuesto. Sería deseable abundar en el estudio de situaciones donde la aproximación de onda larga no pueda ser supuesta para ver si es posible confirmar las predicciones de la TPV en este límite.

Finalmente, en lo que se refiere a las perspectivas de desarrollo de la TIE, el principio variacional que hemos propuesto permite explorar la factibilidad de describir las fluctuaciones lejos de equilibrio de forma similar a la realizada por Onsager y Machlup (1954) en el marco de la TIL. De ser posible esta descripción, la consolidación de la TIE como una teoría fenomenológica para los procesos de no equilibrio habría recibido un gran impulso.

APÉNDICE

En este apéndice se escriben las ecuaciones formales para la evolución temporal de los flujos que complementan a las ecs. (3.3) y (3.6) en la descripción del transporte de masa, momentum y energía para el modelo de mezcla binaria presentado en el capítulo III.

De la variación de j_r se obtiene

$$\begin{aligned}
 & \Theta_j \alpha_1 \left(-\nabla \cdot \mathbf{q} - \overset{\circ}{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \rho \nabla \cdot \mathbf{v} - \tau \nabla \cdot \mathbf{v} - j_r \cdot \nabla \phi \right) - \alpha_2 \nabla \phi - \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \Theta_j \alpha_2 + \nabla \cdot j_r \Theta_j \alpha_3 + \\
 & + \Theta_j \alpha_4 \frac{d}{dt} \tau + \left(\Theta_j \alpha_{51} \mathbf{q} + \alpha_{52} + \Theta_j \alpha_{52} j_r + \Theta_j \alpha_{53} \overset{\circ}{\tau} \cdot \mathbf{q} + \Theta_j \alpha_{54} \overset{\circ}{\tau} \cdot j_r + \alpha_{54} \overset{\circ}{\tau} \right) \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \\
 & + \left(\Theta_j \alpha_{61} \overset{\circ}{\tau} + \Theta_j \alpha_{62} \mathbf{q} \mathbf{q} + \Theta_j \alpha_{63} j_r j_r + 2 \alpha_{63} j_r + \Theta_j \alpha_{64} \overset{\circ}{\tau} \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_j \alpha_{65} \mathbf{q} \overset{\circ}{\tau} \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_j \alpha_{66} j_r \overset{\circ}{\tau} \cdot j_r + \right. \\
 & + 2 \alpha_{66} j_r \cdot \overset{\circ}{\tau} \left. \right) + \left(\Theta_j \alpha_{71} \mathbf{q} + \alpha_{72} + \Theta_j \alpha_{72} j_r + \Theta_j \alpha_{73} \overset{\circ}{\tau} \cdot \mathbf{q} + \Theta_j \alpha_{74} \overset{\circ}{\tau} \cdot j_r + \alpha_{74} \overset{\circ}{\tau} \right) \cdot \frac{d}{dt} j_r + \\
 & + \Theta_j \beta_{11} \nabla \cdot \mathbf{q} + \Theta_j \nabla \cdot j_r + \nabla \beta_{12} + \Theta_j \beta_{13} \overset{\circ}{\tau} : \nabla \mathbf{q} + \Theta_j \beta_{13} \mathbf{q} \cdot \nabla \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_j \beta_{14} \overset{\circ}{\tau} : \nabla j_r \\
 & + \Theta_j \beta_{14} j_r \cdot \nabla \cdot \overset{\circ}{\tau} + \overset{\circ}{\tau} : \nabla \beta_{14} - \Theta_j \sigma = 0
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

De la variación de $\overset{\circ}{\tau}$ se obtiene

$$\begin{aligned}
 & \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_1 \left(-\nabla \cdot \mathbf{q} - \overset{\circ}{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \rho \nabla \cdot \mathbf{v} - \tau \nabla \cdot \mathbf{v} - j_r \cdot \nabla \phi \right) - \alpha_1 \nabla \cdot \mathbf{v} - \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_2 + \nabla \cdot j_r \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_3 + \\
 & + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_4 \frac{d}{dt} \tau + \left(\mathbf{q} \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{51} + \alpha_{52} + j_r \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{52} + \alpha_{53} \mathbf{q} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{54} \cdot j_r + \alpha_{54} j_r \right) \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \\
 & + \left(\Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{61} \overset{\circ}{\tau} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{62} \mathbf{q} \mathbf{q} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{63} j_r j_r + \alpha_{61} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{64} \overset{\circ}{\tau} \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{65} \mathbf{q} \overset{\circ}{\tau} \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{66} j_r \overset{\circ}{\tau} \cdot j_r + \right. \\
 & + 2 \alpha_{66} j_r \cdot \overset{\circ}{\tau} \left. \right) + \left(\Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{71} \mathbf{q} + \alpha_{72} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{72} j_r + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{73} \overset{\circ}{\tau} \cdot \mathbf{q} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \alpha_{74} \overset{\circ}{\tau} \cdot j_r + \alpha_{74} \overset{\circ}{\tau} \right) \cdot \frac{d}{dt} j_r + \\
 & + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \beta_{11} \nabla \cdot \mathbf{q} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \nabla \cdot j_r + \nabla \beta_{12} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \beta_{13} \overset{\circ}{\tau} : \nabla \mathbf{q} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \beta_{13} \mathbf{q} \cdot \nabla \cdot \overset{\circ}{\tau} + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \beta_{14} \overset{\circ}{\tau} : \nabla j_r \\
 & + \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \beta_{14} j_r \cdot \nabla \cdot \overset{\circ}{\tau} + \overset{\circ}{\tau} : \nabla \beta_{14} - \Theta_{\overset{\circ}{\tau}} \sigma = 0
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Finalmente en el caso de la traza τ nos queda

$$\begin{aligned}
 & \Theta_{\tau} \alpha_1 \left(-\nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{\ddot{\tau}}{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \rho \nabla \cdot \mathbf{v} - \tau \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{j}_f \cdot \nabla \phi \right) - \alpha_2 \nabla \phi - \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \Theta_{\tau} \alpha_2 + \nabla \cdot \mathbf{j}_f \Theta_{\tau} \alpha_3 + \\
 & + \Theta_{\tau} \alpha_4 \frac{d}{dt} \tau + \left(\Theta_{\tau} \alpha_{51} \mathbf{q} + \alpha_{52} + \Theta_{\tau} \alpha_{52} \mathbf{j}_f + \Theta_{\tau} \alpha_{53} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \cdot \mathbf{q} + \Theta_{\tau} \alpha_{54} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \cdot \mathbf{j}_f + \alpha_{54} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \right) \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \\
 & + \left(\Theta_{\tau} \alpha_{61} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} + \Theta_{\tau} \alpha_{62} \mathbf{q} \mathbf{q} + \Theta_{\tau} \alpha_{63} \mathbf{j}_f \mathbf{j}_f + 2\alpha_{63} \mathbf{j}_f + \Theta_{\tau} \alpha_{64} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \cdot \frac{\ddot{\tau}}{\tau} + \Theta_{\tau} \alpha_{65} \mathbf{q} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} + \Theta_{\tau} \alpha_{66} \mathbf{j}_f \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \cdot \mathbf{j}_f + \right. \\
 & \left. + 2\alpha_{66} \mathbf{j}_f \cdot \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \right) + \left(\Theta_{\tau} \alpha_{71} \mathbf{q} + \alpha_{72} + \Theta_{\tau} \alpha_{72} \mathbf{j}_f + \Theta_{\tau} \alpha_{73} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \cdot \mathbf{q} + \Theta_{\tau} \alpha_{74} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \cdot \mathbf{j}_f + \alpha_{74} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} \right) \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{j}_f + \\
 & + \Theta_{\tau} \beta_{11} \nabla \cdot \mathbf{q} + \Theta_{\tau} \nabla \cdot \mathbf{j}_f + \nabla \beta_{12} + \Theta_{\tau} \beta_{13} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} : \nabla \mathbf{q} + \Theta_{\tau} \beta_{13} \mathbf{q} \cdot \nabla \cdot \frac{\ddot{\tau}}{\tau} + \Theta_{\tau} \beta_{14} \frac{\ddot{\tau}}{\tau} : \nabla \mathbf{j}_f \\
 & + \Theta_{\tau} \beta_{14} \mathbf{j}_f \cdot \nabla \cdot \frac{\ddot{\tau}}{\tau} + \frac{\ddot{\tau}}{\tau} : \nabla \beta_{14} - \Theta_{\tau} \sigma = 0
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

REFERENCIAS

- Anderson, T.B. y Jackson, R. (1967). A FLUID MECHANICAL DESCRIPTION OF FLUIDIZED BEDS. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **6**, p.527.
- van Bavel, C.H.M. (1969) THE THREE-PHASE DOMAIN IN HYDROLOGY. In *Water in the Unsaturated Zone*. Proc. of the Wageningen Sym. Eds. Rijtema, P.E. y Wassink. Int. Ass. of Scientific Hydrology- UNESCO, p. 23. Belgium.
- Barrera, R.G., Monsivais, G. y Mochán, W.L. (1988). RENORMALIZED POLARIZABILITY IN THE MAXWELL GARNET THEORY. *Phys. Rev. B* **39**,8, p. 5371.
- Barrera, R.G., Villaseñor-González, P., Mochán, W.L., del Castillo-Mussot, M., Monsivais, G. (1989a). EFFECTS OF THE DISPERSION OF SIZES IN THE DIELECTRIC RESPONSE OF COMPOSITES. *Phys. Rev. B* **39**, p.2.
- Beckerman, C., Ranadhyani, S. y Viskanta, R. (1988). NATURAL CONVECTION IN VERTICAL ENCLOSURES CONTAINING SIMULTANEOUSLY FLUID AND POROUS LAYER. *J. Fluid Mech.* **186**, p.257.
- Bergman D.J. (1978). THE DIELECTRIC CONSTANT OF A COMPOSITE MATERIAL- A PROBLEM IN CLASSICAL PHYSICS. *Phys. Rep. C* **43**, p.377.
- Bergman, D.J. (1980). EXACTLY SOLVABLE MICROSCOPIC GEOMETRIES AND RIGOROUS BOUNDS FOR THE COMPLEX DIELECTRIC CONSTANT OF TWO-COMPONENT COMPOSITE MATERIAL. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 19, p.1285.
- Bergman, D.J. (1981). BOUNDS FOR THE COMPLEX DIELECTRIC CONSTANT OF A TWO-COMPONENT COMPOSITE MATERIAL. *Phys. Rev. B*, **23**, 6 p.3058.
- Bergman D.J. (1990) BULK EFFECTIVE MODULI: THEIR CALCULATION AND USAGE FOR DESCRIBING PHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITES. *MRS Procc.* **195**, p.247.
- Bhattacharya, R.N., Gupta, V.K. y Sposito, G. (1976a). ON THE STOCHASTIC FOUNDATIONS OF THE THEORY OF WATER FLOW THROUGH UNSATURATED SOIL. *Water Resour. Res.* **12**, 3, 1976, p.503.
- Bhattacharya, R.N., Gupta, V.K. y Sposito, G. (1976b). A MARKOVIAN STOCHASTIC BASIS FOR THE TRANSPORT OF WATER THROUGH UNSATURATED SOIL. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 1976, p.465.
- Bourbie, T. Coussy, O. y Zinszner, B. (1987) *Acoustics of Porous Media*. Gulf Pub. Company, Paris.
- Buckingham, F. (1907). STUDIES IN THE MOVEMENT OF SOIL MOISTURE. U.S. Dep. Agr. Soils Bur. Bull. **38**.
- Calver, A. y Wood, W.L. (1989) ON THE DISCRETIZATION AND COST-EFFECTIVENESS OF A FINITE ELEMENT SOLUTION FOR HILLSLOPE SUBSURFACE FLOW. *J. Hydrol.* **110**, p.165.
- Corey, A. y Klute, A. (1985) APPLICATIONS OF THE POTENTIAL CONCEPT TO SOIL WATER EQUILIBRIUM AND TRANSPORT. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, p.3.
- Crapiste, G.H., Rotstein, E. y Whitaker, S. (1986). A GENERAL CLOSURE SCHEME FOR THE METHOD OF VOLUME AVERAGING. *Chem. Eng. Sci.* **41**, p.227.
- Cushman, J.H. (1983). MULTIPHASE TRANSPORT EQUATIONS. *Transp. Theor. Stat. Phys.* **12**, p.35.
- Cushman, J.H. (1983). ON UNIFYING CONCEPTS OF SCALE, INSTRUMENTATION AND STOCHASTICS IN DEVELOPMENT OF MULTIPHASE TRANSPORT THEORY. *Water Resour. Res.* **20**, p.1668.
- Chellaiah, S. Y Viskanta, R. (1990). NATURAL CONVECTION MELTING OF A FROZEN POROUS MEDIUM. *Int. J. Heat Mass Transfer* **33**, p.887.
- Childress S. (1972). VISCOUS FLOW PAST A RANDOM ARRAY OF SPHERES *J.Chem. Phys.* **56**, 4 p.2527.
- Chu, S-Y., Sposito, G. Jury, W.A. (1983). THE CROSS-COUPLING TRANSPORT COEFFICIENTS FOR THE STEADY FLOW OF HEAT IN SOIL *Soil, Sci. Soc. Am. J.* **41**, p.21.

- Dullien, F.A.L. (1979). "POROUS MEDIA. FLUID TRANSPORT AND PORE STRUCTURE". Academic Press. N.Y.
- Durlowski, L. y Brady, J.F. (1987) ANALYSIS OF THE BRINKMAN EQUATION AS A MODEL FOR FLOW IN POROUS MEDIA. Phys. Fluids 30, 11, p.3329.
- Estrada-Gasca, C. y Cobble, M.H. (1988). LINEAR AND NONLINEAR TRANSIENT HEAT CONDUCTION IN NUCLEAR WASTE REPOSITORIES. Math. Comp. Modelling 10, p.739.
- Felderhof, B.U. y Jones, R.B. (1989). EFFECTIVE DIELECTRIC CONSTANT DILUTE SUSPENSION OF SPHERES. Phys. Rev. B. 39, 9, p.5669.
- García-Colín, L.S. (1988). EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS, SCOPE AND LIMITATIONS. Rev. Mex. Fis. 34, p.344.
- Given, J.A. y Stell, G. (1990). IMPROVED PERMEABILITY BOUNDS FOR HIGHLY POLYDISPERSE MATERIALS. Phys. Fluids A 2, p.1929.
- de Groot, S.R. y Mazur, P. (1984). "NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS". Dover, Pub. N.Y.
- Gyarmati, I. (1970) "NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS" Springer-Verlag, Berlin.
- Happel, J. y Brenner, H. (1973) "LOW REYNOLDS NUMBER HYDRODYNAMICS". Martinus Nijhoff Pub. Netherlands.
- Hinch, E.J. (1977). AN AVERAGED-EQUATION APPROACH TO PARTICLE INTERACTIONS IN A FLUID SUSPENSION. J. Fluid. Mech. 83, p.695.
- Howells, I.D. (1974). DRAG DUE TO THE MOTION OF A NEWTONIAN FLUID THROUGH A SPARSE RANDOM ARRAY OF SMALL FIXED RIGID OBJECTS. J. Fluid Mech. 64, p.449.
- Howes, F.A. y Whitaker, S. (1985) THE SPATIAL AVERAGING THEOREM REVISITED. Chem Eng. Sci. 40, (8) p.1387.
- Jackson, J.D. (1975). "CLASSICAL ELECTRODYNAMICS". 2ª edición. John Wiley & Sons, N.Y.
- Jou, D., Lebon, G. y Casas-Vázquez, C. (1988). EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS. Rep. Prog. Phys. 51, p.1105.
- Kim, S. y Russel, W.B. (1985a). THE HYDRODYNAMICS INTERACTIONS BETWEEN TWO SPHERES IN A BRINKMAN MEDIUM. J. Fluid Mech. 154, p.253.
- Kim, S. y Russel, W.B. (1985b). MODELLING OF POROUS MEDIA BY RENORMALIZATION OF THE STOKES EQUATIONS. J. Fluid. Mech. 154, p.269.
- Luikov, A.V., Bubnov, V.A. y Soloviev, I.A. (1977). ON WAVE SOLUTIONS OF THE HEAT-CONDUCTION EQUATION. Int. J. Heat Mass Transfer 19, p.245.
- López de Haro, M., del Río, J.A., Vázquez, F. y Cuevas, S. ON THE MEXICAN VERSION OF EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS. Rev. Mex. Fis. (en prensa).
- Martina, E. (1988a). STATISTICAL MECHANICS OF METALLIC PARTICLES IN A DIELECTRIC BACKGROUND. Publicado en Electrodynamics of Interfaces and Composite Systems. Editores Barrera, R. y Mochán, W.L., Taxco, México, 1987. World Scientific.
- Martina, E. (1988b). STATISTICAL MECHANICS OF DIELECTRIC POROUS MATERIALS. Publicado en las notas de la EMFE 4.
- Mochán, W.L. y Barrera, R.G. (1985). ELECTROMAGNETIC RESPONSE OF SYSTEMS WITH SPATIAL FLUCTUATIONS, I. GENERAL FORMALISM. Phys. Rev. B, 32, 8, p.4984.
- Mokadam, R.G. (1961). THERMODYNAMIC ANALYSIS OF DARCY LAW Transactions of ASME J. of App. Mech., p.208.
- Neuman, S.P. (1977). THEORETICAL DERIVATION OF DARCY'S LAW. Acta Mechanica, 25, p.153.
- Ochoa, J.A. (1991) Comunicación personal.
- Ochoa, J.A. (1991b) Por aparecer en Procc. de la XX Reunión de Invierno de Física Estadística.
- Ochoa J.A., Strove, P. Whitaker, S. (1986). DIFFUSION AND REACTION IN CELLULAR MEDIA. Chem. Eng. Sci. 41, p.2999.

Onsager, L. (1931). Phys. Rev. 37, p.405.

Raats, P.A.C. (1965). DEVELOPMENT OF EQUATIONS DESCRIBING TRANSPORT OF MASS, MOMENTUM, AND ENERGY IN SOILS. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. p.535.

Raats P.A.C. y Klute A. (1968). TRANSPORT IN SOILS: THE BALANCE OF MOMENTUM. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32, p.452.

Raats, P.A.C. y Klute, A. (1968). TRANSPORT IN SOILS: THE BALANCE OF MASS. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32, 2, p.161.

Richards, L.A. (1928). THE USEFULNESS OF CAPILLARY POTENTIAL TO SOIL-MOISTURE AND PLANT INVESTIGATORS. J. Agri. Res. 37, 12, p.719.

del Río P. J.A. y López de Haro, M. (1990a). ON THE CRITERIA FOR DERIVING APPROXIMATIONS OF DIFFERENTS ORDERS IN EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS. J. Non-Equilib. Thermodyn. 15, p.59.

del Río, J.A. y López de Haro, M. (1990b) AN EXTENDED THERMODYNAMIC APPROACH TO TRANSPORT IN POROSU MEDIUM. MRS Proc. 195, p.283.

del Río, J.A. y López de Haro, M. (1991a) GENERALIZATION OF THE RICHARDS EQUATION WITHIN EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMCIS. Enviado a Water Resour. Res.

del Río, J.A. y M. López de Haro, M. (1991b) EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS AS A FRAMEWORK FOR THE TRANSPORT PHENOMENA IN POROUS MEDIA. Enviado a Transport in Porous Media.

Rubinstein, J. (1986a). ON THE MACROSCOPIC DESCRIPTION OF SLOW VISCOUS FLOW PAST A RANDOM ARRAY OF SPHERES. J. Stat. Phys. 44, 5/6 p.849.

Rubinstein, J. (1986b). EFFECTIVE EQUATIONS FOR FLOW IN RANDOM POROUS MEDIA WITH A LARGE NUMBER OF SCALES. J. Fluid Mech. 170, p.379.

Scheidegger, A.E. (1954). STATISTICAL HYDRODYNAMICS IN POROUS MEDIA. J. Appl. Phys., 25, 8, p.994.

Scheidegger, A.E. (1974). "THE PHYSICS OF FLOW THROUGH POROUS MEDIA". University of Toronto Press. Tercera Edición.

Sen, A.K. (1987). NATURAL CONVECTION IN A SHALLOW POROUS CAVITY. THE BRINKMAN MODEL. Int. J. Heat Mass Transfer 30, p.855.

Shonnard, D.R. y Whitaker, S. (1989) THE EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY FOR A POINT CONTACT POROUS MEDIUM: AN EXPERIMENTAL STUDY. Int. J. Heat Mass Transfer 32, p.403.

Slattery, J.C. (1967). FLOW OF VISCOELASTIC FLUIDS THROUGH POROUS MEDIA. AIChE J. 13, p.420.

Sposito, G. (1978a). THE STATISTICAL MECHANICAL THEORY OF WATER TRANSPORT THROUGH UNSATURATED SOIL. I. THE CONSERVATION LAWS. Water Resour. Res. 14, 3, p.474.

Sposito, G. (1978b). THE STATISTICAL MECHANICAL THEORY OF WATER TRANSPORT THROUGH UNSATURATED SOIL II. DERIVATION OF THE BUCKINGHAM-DARCY FLUX LAW. Water Resour. Res. 14, 3, p.479.

Sposito, G., Gupta, V.K. y Bhattacharya, R.N. (1979). FOUNDATION THEORIES OF SOLUTE TRANSPORT IN POROUS MEDIA: A CRITICAL REVIEW. Adv. in Water Res., 2, p.59.

Sposito, G. y Chu, S-Y. (1982). INTERNAL ENERGY BALANCE AND THE RICHARDS EQUATION Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 5, p.889.

Sposito, G. y Jury, W.A. (1985). INSPECTIONAL ANALYSIS IN THE THEORY OF WATER FLOW THROUGH UNSATURATED SOIL. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, p.791.

Sposito, G. (1986). THE "PHYSICS" OF SOIL WATER PHYSICS Water Resour. Res. 22, 9, p.83s.

Sunada, D.K. (1965). TURBULENT FLOW THROUGH POROUS MEDIA". Contribution 103 Water Resources Center. Universidad de California, Berkeley

Taylor, S.A. y Cary J.W. (1964). LINEAR EQUATIONS FOR THE SIMULTANEOUS FLOW OF MATTER AND ENERGY IN CONTINUOUS SOIL SYSTEM. Soil Sci. Soc. Procc. p. 167.

Truesdell, C. y Noll, W. (1965) THE NON-LINEAR FIELD THEORIES OF MECHANICS. in Handbuch der Physik, 3/3, Ed. S. Flüge (Springer, Berlin).

- Vázquez, F. y del Río, J.A. (1990a) VARIATIONAL APPROACH TO TIME EVOLUTION EQUATIONS FOR THE EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS Rev. Mex. Fis. 36, p.71.
- Vázquez, F. y del Río, J.A. (1990b) Trabajo premiado con la distinción "Efraim Hernández Xolocotzin" UACH. CH.
- Vázquez, F. y del Río, J.A. (1991) Enviado a J. Phys. A
- Whitaker, S. (1967). DIFUSION AND DISPERSION IN POROUS MEDIA. AICHE J.13 (3) P.420.
- Whitaker, S. (1969). ADVANCES IN THE THEORY OF FLUID MOTION IN POROUS MEDIA. Ind. Eng. Chem. 6, 12, p.14.
- Whitaker, S. (1985) A SIMPLE GEOMETRICAL DERIVATION OF SPATIAL AVERAGING THEOREM. Chem. Eng. Educ. p. 18.
- Whitaker, S. (1986). FLOW IN POROUS MEDIA I: A THEORETICAL DERIVATION OF DARCY'S LAW. Transport in Porous Media 1, p.3.
- Whitaker, S. (1991) Comunicación personal.
- Zachmann, D.W., Duchateau, P.C. y Klute, A. (1981). THE CALIBRATION OF THE RICHARDS FLOW EQUATION FOR A DRAINING COLUMN BY PARAMETER IDENTIFICATION. Soil Sci. Am. J. 45, p.1012.